Diazachinodimethane, Pyrazine und Polymethylenpiperazine

Walter Breitschaft

Diss
München
1984

Diazachinodimethane, Pyrazine und Polymethylenpiperazine

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Walter Breitschaft
aus Nürnberg
1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung: 31.07.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Meiner Familie

Take what you have gathered from coincidence

(Bob Dylan)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1980 bis Dezember 1983 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Mein verehrter Lehrer hat diese Arbeit stets wohlwollend begleitet und durch viele wertvolle Ratschläge maßgeblich gefördert.

Herrn Dr. Hans-Ulrich Wagner schulde ich Dank für die in Zusammenarbeit mit Frau Ch. Korb durchgeführten HMO-Berechnungen.

Besonders herzlich möchte ich Frl. Claudia Jeron für ihre geschickte und immer engagierte Mitarbeit danken; ich verdanke ihr den Großteil der experimentellen Arbeit.

Frl. Susanne Korz danke ich für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung, desgleichen Herrn E. Kühnel, Herrn K. Osterried und Frl. E. Ostermeier, die im Rahmen ihres Forschungspraktikums zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Für die rasche und zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren, ohne die die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, danke ich Frau I. Büntig, Frau E. Jungmann, Frau C. Rohrmeier, Herrn H. Huber, Herrn H. Schulz, Frau M. Schwarz und Herrn R. Seidl.

Frau Gabi Petzke und meinem Kollegen Thomas Geßner danke ich herzlich für die maschinenschriftliche Abfassung des Skriptums und die Anfertigung der Formelbilder; ihre Hilfe ermöglichte das rasche Zusammenschreiben dieser Arbeit.

Wesentlichen Anteil am Fortgang und Gelingen dieser Arbeit hatte die stets kooperative und zum Teil freundschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis. Dafür, für viele Hilfen und anregende Diskussionen bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen; ich werde stets gerne an diese Jahre zurückdenken.

Inhaltsverzeichnis

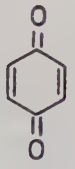
		Seite
A.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B.	Allgemeiner Teil	9
1.	Synthese und Reaktivität elektronenreicher Diazachinodimethane	9
1.1.	Synthese	9
1.1.1.	Literaturübersicht und Syntheseplan	9
1.1.2.	Herstellung der Ausgangsverbindungen	13
1.1.3.	Umsetzung der Lithiumsalze von 42,45a mit Elektrophilen	18
1.1.3.1.	Allgemeines	18
1.1.3.2.	Reaktion mit Benzaldehyd	18
1.1.3.3.	Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff/Methyliodid	21
1.1.3.4.	Kondensation von 45a mit Dimethylformamidacetal 62	23
1.1.3.5.	Synthese von 2,5-Diazachinodimethanen durch Umsetzung mit 37	24
1.1.3.6.	Diskussion der UV/Vis-Spektren von 64a-c	28
1.2.	Umsetzung von 64a mit Oxidationsmitteln	31
1.2.1.	Allgemeines	31
1.2.2.	Oxidation von 64a mit Nitrosyltetrafluoroborat bzw. Iod	33
1.2.3.	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon (DDQ) als Oxidationsmittel	39
1.2.4.	Umsetzung mit TCNQ und Tetracyanethylen (TCNE)	41
1.2.5.	Umsetzung mit 2,4,7-Trinitrofluorenon (93)	44
2.	Reaktionen der Diketopiperazinderivate 42 und 45a	46
2.1.	Allgemeines	46
2.2.	Synthese von 2,5-Diaza-bicyclo(2.2.2.)oct-2-enen	47
2.2.1.	Reaktion von 42 mit sekundären Aminen	47
2.2.2.	Elektronenreiche Pyrazine durch Dehydrierung von 45a,47a,e und 95a-c	49

		Seite
2.2.3.	1,2-Dihydropyrazine aus 96a	51
2.2.4.	Cycloadditionen mit 98 und 99	54
2.3.	Kondensation von 96c mit C-1-Bausteinen	58
2.4.	Versuche zur Synthese elektronenarmer Diazachinodimethane	61
2.4.1.	Allgemeines und Syntheseplanung	61
2.4.2.	Kondensation von 42 mit CH-aciden Verbindungen	62
2.4.3.	Versuche zur Dehydrierung von 125	65
2.5.	Synthese der Bisiminiumsalze 129a-e und ihre Umsetzung mit Nucleophilen	66
2.6.	Herstellung kondensierter Ringsysteme aus 42 und 45a	70
2.6.1.	Reaktion mit Anthranilsäure	70
2.6.2.	Reaktion mit 2-Benzopyran-1,3-dion (139)	73
3.	Synthese und Reaktionen der 2,5-Diazachinodimethan-diylium-Salze (151a,b)	75
3.1.	Syntheseplanung	75
3.2.	Synthese von 151a,b	76
3.2.1.	Orientierende Versuche	76
3.2.2.	Synthese von Ketenmercaptalen aus 144b	78
3.2.3.	Alkylierung von 147 zu 151a,b	80
3.3.	Reaktionen von 151a,b mit Nucleophilen	83
3.3.1.	Allgemeines	83
3.3.2.	Hydrolyse von 151a	84
3.3.3.	Umsetzung von 151a mit Schwefelnucleophilen	85
3.3.3.1.	Umsetzung mit Natriumsulfid	85
3.3.3.2.	Umsetzung mit Natriummethylmercaptid	87
3.3.4.	Reaktion von 151a,b mit C-Nucleophilen	89
3.3.4.1.	Umsetzung mit Natriumcyanid	89
3.3.4.2.	Umsetzung mit methylenaktiven Verbindungen, Synthese von Merocyaninen	90
4.	Synthese von heterocyclisch substituierten Pyrazinen und "Push-Pull"-2,5-Diazachinodimethanen aus Pyrazinylacetonitril	94

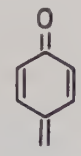
		Seite
4.1.	Allgemeines	94
4.2.	Synthese von Pyrazinyl-pyrimidinen und einem Pyrazolyl-pyrazin	95
4.2.1.	Kondensation von 169 mit Schwefelkohlenstoff bzw. 171	95
4.2.2.	Synthese von Heterocyclen aus 170 und 172	98
4.3.	Synthese von"Push-Pull"-2,5-Diazachinodimethanen	100
4.3.1.	Synthese von 2-Dicyanomethylen-1,2-dihydropyrazin (181)	100
4.3.2.	Push-Pull-2,5-Diazachinodimethane durch Kondensation von 181 mit Dithioliumsalzen	102
C.	Experimenteller Teil	109
D.	Zusammenfassung	142
E.	Literaturverzeichnis	147

A. Einleitung und Aufgabenstellung

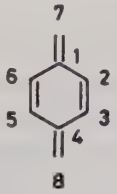
p-Chinodimethane (3)[1] und p-Chinonmethide (2)[1,2] sind Kohlenstoffanaloga der p-Chinone (1).



1

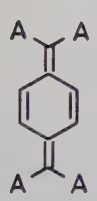


2



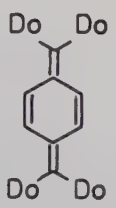
3

Der Grundkörper der p-Chinodimethane, das p-Xylylen, ist nur in der Gasphase bei 600°C bzw. in einer Matrix bei -196°C beobachtbar[3]. Isolierbar sind dagegen einige benzoannellierte Vertreter[4]. Durch polare Substituenten stabilisiert sind Chinodimethane, die an C-7 und C-8 Donor- bzw. Akzeptorreste tragen.



A = CN^5, CO_2R^5, SO_2R^5, Cl^6, Ph^7

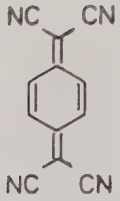
4



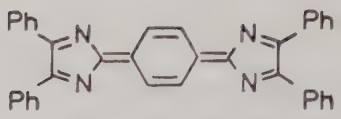
Do = SR

5

Der bekannteste Vertreter von 4 ist das Tetracyanchinodimethan (TCNQ) 6[5], dessen Reaktionen denen des Tetracyanethylens (TCNE)[8,9] vergleichbar sind und das als Akzeptorkomponente in leitfähigen organischen Verbindungen große Bedeutung erlangt hat[10]. Aus diesem Grund ist seine Chemie, wie auch die der am Kern substituierten[11] und annellierten[12] Analoga Gegenstand intensiver Untersuchungen. Auch das blaue Imidazolderivat 7[13] ist zum Typ 4 zu rechnen.

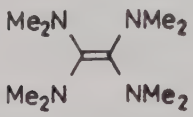


6

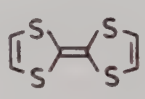


7

In der Reihe der elektronenreichen Chinodimethane 5 sind nur wenige Beispiele bekannt (s.1.1.1.); die Donorreste sind hier ausschließlich Thiogruppen. Die Chinodimethane 5 sind verwandt mit den elektronenreichen Olefinen[14,15], die, wie z.B. von Tetrakis-dimethylaminoethylen 8 oder Tetrathiafulvalen (TTF) 9 bekannt, relativ leicht zu Radikalkationen oder Dikationen oxidiert werden[16-18].

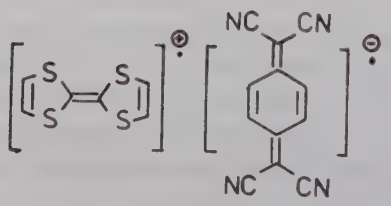


8

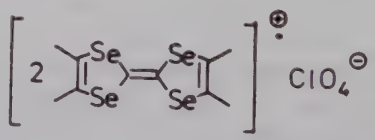


9

Die Oxidierbarkeit des TTF und seiner Derivate[19] durch TCNQ zum Radikalionenkomplex 10[20] ist, im Zusammenwirken mit Kristalleffekten, der Grund für die hohe Leitfähigkeit von 10 (σ = 1,47 10^4 S), dem bisher größten an einer organischen Verbindung gemessenen Wert.



10



11

Für das Bechgaard´sche Salz 11 wurde Supraleitfähigkeit bei Normaldruck unterhalb 1,3 K beobachtet[21]. Das Gebiet der eindimensionalen Leiter oder "Organischen Metalle" ist in den letzten Jahren in stürmischer Entwicklung, was nicht zuletzt durch die große Zahl von Übersichtsarbeiten[22-25] dokumentiert wird.
Auch bei den elektronenreichen Chinodimethanen 12, die als phenyloge Tetrathioethylene[26] aufgefaßt werden können, gelang die Oxidation zu Radikalkationen 13[27].

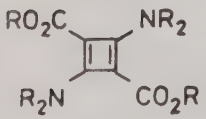
12 13

Kombiniert man die Substitutionsmuster von 4 und 5, so gelangt man zu den Chinodimethanen 14.

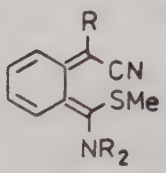
14

Die Verbindungen 14 zeichnen sich gegenüber 4 und 5 durch ihre wesentlich tiefere Farbe aus, d. h. durch die Donor/Akzeptor-Substitution ist in 14 der HOMO-LUMO-Abstand kleiner als in 6 und in 12. Der große Einfluß von Push-Pull-Substitution auf die Lage der Grenzorbitale und damit auf Stabilität von Verbindungen und Lage von Valenzisomeriegleichgewichten zeigt sich besonders deutlich in der Isolierbarkeit von 15[28] (Stabilisierung des klassischen Antiaromaten Cyclobutadien durch Aufhebung der Grenzorbitalentartung) und in der o-chinoiden Struktur von 16[29]

(Destabilisierung der aromatischen Struktur des Benzocyclobutens 17).



15

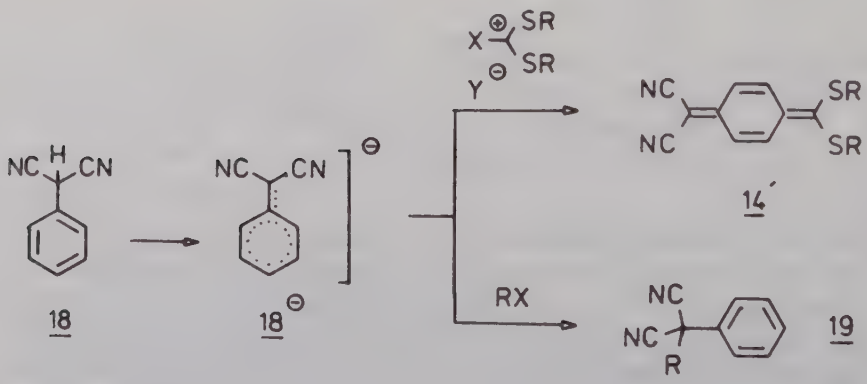


16

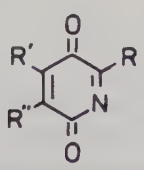
17

Die Synthese von 14 (s. Schema I) lehnt sich an das Verfahren zur Herstellung von 1-Donor-2-Akzeptor-Olefinen an (Umsetzung von methylenaktiven Verbindungen mit Carbeniumsalzen vom Typ des Dimethylformamidchlorids): Anstelle einfacher methylenaktiver Verbindungen wie z.B. Malononitril werden phenyloge Vertreter wie z.B. Phenylmalononitril (18) eingesetzt[30].

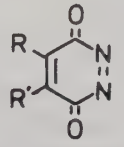
Schema I



Unter Bedingungen thermodynamischer Kontrolle reagiert 18 bzw. das ambidente α,α-Dicyanbenzylanion 18^- ausschließlich in p-Stellung z.B. zu 14'. Die Alkylierung von 18^- unter kinetischer Kontrolle erfolgt am Benzylkohlenstoff zu 19[31].
Wie wirkt sich nun eine Azasubstitution im 6-Ring auf die Stabilität, Reaktivität und Farbe von Chinonderivaten aus? Azachinone 20 bzw. Diazachinone 21 wurden bisher relativ wenig untersucht[32].



20

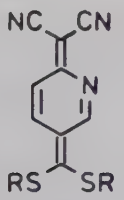


21

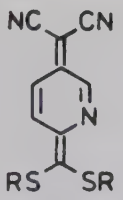
R = CN, Ph R', R'' = H, Alk, Ar

R, R' = H, F,

Es handelt sich meist um sehr reaktive Spezies; insbesondere die Verbindungen 21 sind lediglich in Lösung und bei tiefen Temperaturen stabil (Abspaltung von N_2).
Über Azaderivate von 4 und 5 ist nichts bekannt, wohl aber über solche von 14. Gompper und Wagner[33] haben nach dem für Chinodimethane des Typs 14 beschriebenen Muster (s. Schema I) die blauvioletten Azachinodimethane 22 und 23 hergestellt und konnten zeigen, daß der Einfluß der Azasubstitution auf die UV/Vis-Spektren dem nach HMO-Betrachtungen erwarteten Trend entspricht. So ist das längstwellige Absorptionsmaximum von 22 gegenüber dem von 14' hypsochrom und das von 23 bathochrom verschoben.

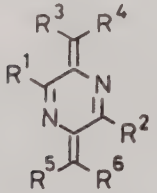


22

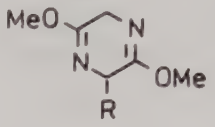


23

Diazachinodimethane der allgemeinen Struktur 24 sind mit einer Ausnahme[34] (s. 1.1.3.6.) nicht beschrieben.



24

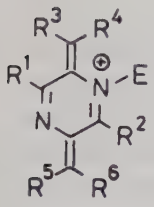


R = H, Alk

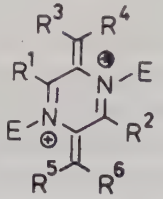
25

24 enthält das Dihydropyrazingerüst. Dihydropyrazine 25, die man durch Alkylierung von Diketopiperazinen erhält, lassen sich metallieren und die Salze können mit Elektrophilen umgesetzt werden. Schöllkopf[35] hat auf diesem Wege ein allgemeines enantioselektives Verfahren für die Synthese von α-Aminosäuren ausgearbeitet ("Bislactimether-Methode"). Die Chinodimethane 24 könnten somit nach dem Muster der Aldolkondensation aus 25 aufgebaut werden. Durch die Heterosubstitution im ó-Ring sind 24 zunächst einmal als potentielle Elektronenakzeptoren (vgl. TCNQ) anzusehen. Gelänge es andererseits, in 24 an C-7 und C-8 Donorreste, speziell Alkylthiogruppen, einzuführen, so sollten Oxidationsreaktionen zu Radikalkationen (vgl. 12 → 13) möglich sein. Bei Donor/Akzeptor-Substitution von 24 ließe sich der Einfluß zweier Stickstoffatome auf die Farbe dieser Verbindungen studieren. Da der Heteroatomeinbau in 24 im Gegensatz zu 22 und 23 symmetrisch ist, sollten die Elektronenspektren eines Donor-Akzeptor-Derivats von 24 denen von 14 entsprechen.

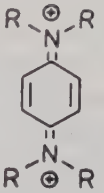
Die Akzeptoreigenschaften von 24 sollten sich durch Quaternierung steigern lassen. Könnte man 24 mit Elektrophilen umsetzen, so entstünden die Monokationen 26 bzw. die Dikationen 27.



26



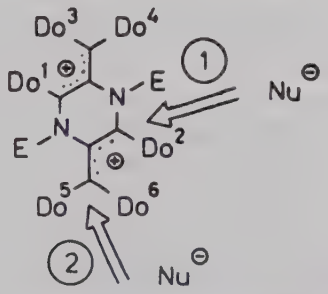
27



28

27 ist formal den von Hünig[36] synthetisierten Chinondiiminiumsalzen 28 an die Seite zu stellen. Diese zeigen starke Akzeptoreigenschaften (Reduktion zum Radikalkation), jedoch ist nichts über ihre Umsetzung mit Nucleophilen bekannt geworden. Sind R^1-R^6 Donorreste, so enthält 27, wie Schema II zeigt, zweimal die Struktureinheit eines donorsubstituierten Allylkations.

Schema II



Einfache donorsubstituierte Allylkationensalze haben sich neuerdings als wertvolle Synthesebausteine für Allene[37,38], elektronenreiche Butadiene[39-42] und (Hetero)Cyclen[43-47] erwiesen.

Das Dikationsalz 27 ist ein ambifunktionelles System (s. Schema II), d. h. Nucleophile können entweder am Iminiumkohlenstoff (Reaktion 1) oder am exocyclischen C-Atom (Reaktion 2) angreifen. Auf die Reaktionen ambifunktioneller Ionen kann das von Gompper und Wagner aufgestellte Allopolarisierungsprinzip[48] angewendet werden. Danach wird in kinetisch kontrollierten Reaktionen der Angriffsort des Nucleophils von der Ladungsdichte bestimmt. Das Bisallylkationsalz 27 bietet erneut die Möglichkeit, die Frage der Regioselektivität bei Reaktionen ambifunktioneller Kationen zu prüfen, wobei die Wechselwirkung der beiden eng benachbarten positiven Ladungszentren noch einen zusätzlichen Aspekt liefert. Darüberhinaus könnte 27 einen Zugang zu formal antiaromatischen 1,4-Dihydropyrazinen[49] (Reaktion 1) und zu Polymethylenpiperazinen (Reaktion 2) eröffnen.

Aufgabe dieser Arbeit war es,

— ausgehend von Dihydropyrazinen Diazachinodimethane herzustellen und speziell im Falle der elektronenreichen Vertreter das Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln zu studieren,
— das synthetische Potential von Derivaten des Diketopiperazins zu prüfen und
— eine Synthese für Diazachinodimethan-diylium-Salze auszuarbeiten und ihre Umsetzung mit Nucleophilen zu untersuchen.

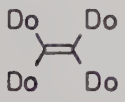
B. Allgemeiner Teil

1. Synthese und Reaktivität elektronenreicher Diazachinodimethane

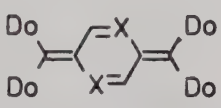
1.1. Synthese

1.1.1. Literaturübersicht und Syntheseplanung

In der Klasse der tetra-donorsubstituierten Olefine[14,15] 29 sind die Tetrathioethylene[26] besonders stabil. Es kann erwartet werden, daß auch im phenylenhomologen Chinodimethansystem 30 die thiosubstituierten Vertreter eine erhöhte Stabilität aufweisen.

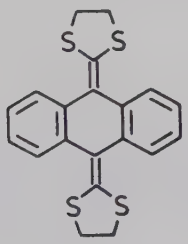


29



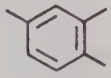
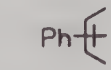
30 X = CH, N

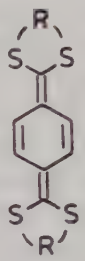
Diese Vermutung wird gestützt durch die schon einleitend erwähnte Tatsache, daß bisher keine Tetraamino- bzw. -alkoxychinodimethane beschrieben worden sind, wohl aber die in Tabelle 1 zusammengestellten Tetrathiochinodimethane 12. Das erste Beispiel der Verbindungsklasse der donorsubstituierten Chinodimethane überhaupt war das von R. Weiß[51] erhaltene Anthracenderivat 31.



31

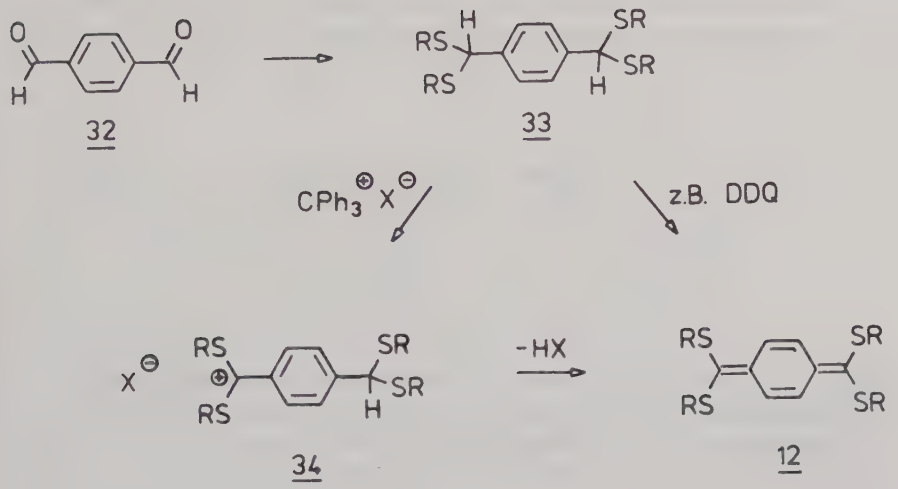
Tab. 1 Donorsubstituierte Chinodimethane 12

Verb.	R<	Lit.
12a		50, 51
12b		52
12c		53
12d		27
12e		54
12f	Et,Et	27



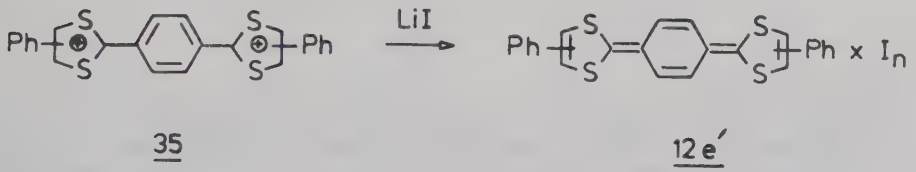
12

Im wesentlichen werden die Verbindungen 12 bzw. 31 nach folgendem Syntheseprinzip aufgebaut: Ausgehend von Terephtaldialdehyd 32 werden die Thioacetale 33 hergestellt, welche anschließend dehydriert werden (Oxidative Methode). Dehydrierung kann einstufig mit Chinonen[27] oder zweistufig durch Umsetzung mit Tritylsalzen und nachfolgender Deprotonierung der zunächst gebildeten Monokationen 34 erfolgen[50,51].



32 33 34 12

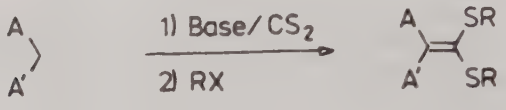
Eine Ausnahme bildet 12e: Hier wurde das Dikationsalz 35 mit Lithiumiodid zum Iodkomplex von 12e reduziert (Reduktive Methode)[54].



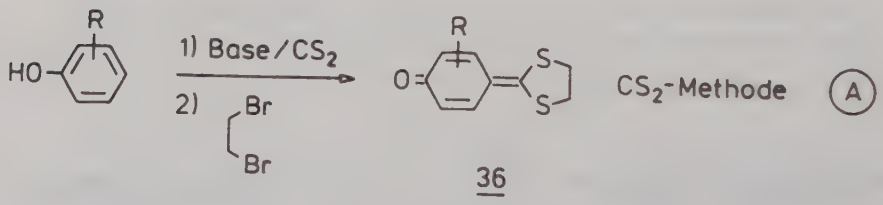
35 12e´

Da der für das vorliegende Syntheseziel der Diazachinodimethane 30(X=N) als Ausgangsverbindung benötigte Pyrazin-2,5-dialdehyd nicht bekannt ist, erschien diese Mehrstufenroute als wenig attraktiv. Als Alternative bietet sich an, die beiden exo-methylenischen C-Atome getrennt vom chinoiden Kern einzuführen. Der geeignete C-1-Baustein ist Schwefelkohlenstoff: Gompper und Mitarbeiter zeigten an einer Reihe von Beispielen[55], daß methylen-aktive Verbindungen unter Baseneinwirkung mit Schwefelkohlenstoff

und nachfolgender Alkylierung der Dithiocarbonsäuredianionen zu Ketenmercaptalen umgesetzt werden können.

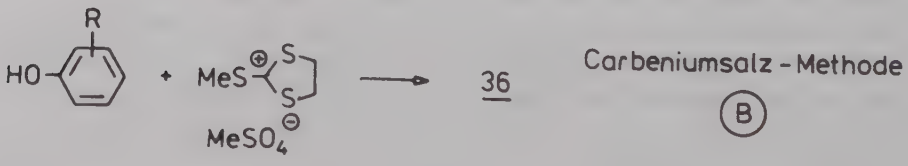


Diese stellen seither wertvolle Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen dar[56]. Phenole liefern nach diesem Verfahren die Chinonmethide 36[57] (Schwefelkohlenstoff-Methode A).



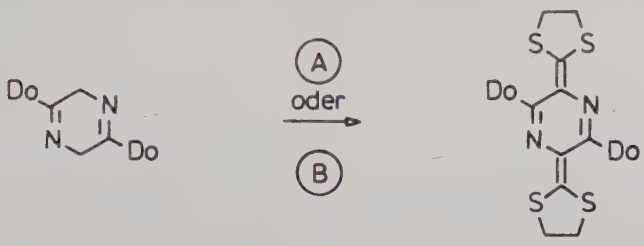
36

Wie Gompper und R. Schmidt zeigten[57], können diese Chinonmethide 36 auch durch Kondensation von Phenolen mit dem aus Ethylentrithiocarbonat und Dimethylsulfat zugänglichen 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-methylsulfat 37 erhalten werden (Carbeniumsalz-Methode B).



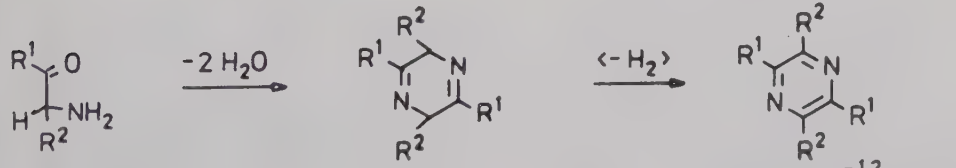
37

Da geeignete 2,5-Dihydropyrazine sich als CH-acide erwiesen haben[58], stehen somit zwei Varianten für die Herstellung von Tetrakis-alkylthio-2,5-diazachinodimethanen zur Verfügung.



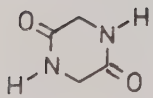
1.1.2. Herstellung der Ausgangsverbindungen

Die Selbstkondensation von α-Aminoketonen 38 zu Dihydropyrazinen 39 ist eine lange bekannte Reaktion und stellt eine wertvolle Methode zur Herstellung di- und tetrasubstituierter Pyrazine 40 dar[59].

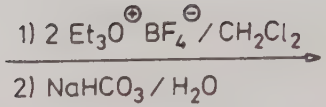


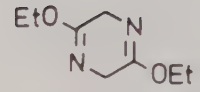
38 39 40

Ist R^1=OH, so handelt es sich um die Dimerisierung von α-Aminosäuren zu Diketopiperazinderivaten[60]. 1972 berichteten Sammes und Mitarbeiter[61] über die O-Alkylierung von Diketopiperazin ("Glycinanhydrid") 41 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat.



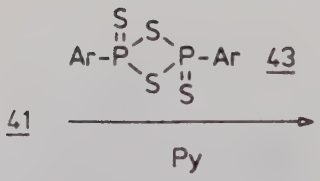
41

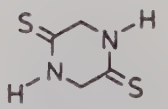




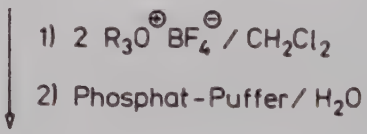
42

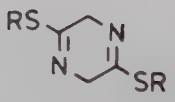
Durch kleine Verfahrensänderungen (längere Reaktionszeit, Aufarbeitung mit Phophatpuffer anstelle Natriumhydrogencarbonat) konnte die Ausbeute an 42 von 32 auf 82% gesteigert werden. Ebenso gelingt in guten Ausbeuten auch die Alkylierung von Piperazin-2,5-dithion 44, dem Thioanalogon von 41, zu den doppelten Thioimidsäureestern 45.





44





a) R = Me
b) R = Et

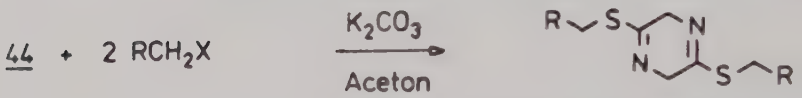
45

Da 44, nach Literaturvorschrift[62] hergestellt (Phosphorpentasulfid in Pyridin), in wechselnden Ausbeuten und meist stark verunreinigt anfällt, wurde die Synthese durch Verwendung des von Lawesson[63] als Schwefelungsmittel eingeführten Phosphinsulfiddimeren 43 verbessert. Nach zweistündigem Erhitzen in Pyridin erhält man 44 in 70-75% Ausbeute und kann es ohne Reinigung umsetzen.
Soll das teure Trimethyloxoniumtetrafluoroborat umgangen werden, so kann 45a alternativ auch durch Methylierung mit Methyliodid/Kaliumcarbonat in Aceton erhalten werden. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren allerdings geringer (55 gegenüber 77%). Die spektroskopischen Daten von 45a,b sind in Tabelle 2 angegeben. Von 45b, einem bei Raumtemperatur erstarrenden gelben Öl, konnte nur in Methylenchlorid-Lösung ein gut aufgelöstes IR-Spektrum aufgenommen werden.

Tab. 2 Spektroskopische Daten von 45a,b

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ (ppm)	IR ν(cm^{-1})	UV-Vis λ_{max}(nm(lgε))
45a	2,34(s, 6H, $S\underline{CH_3}$) 4,16(s, 4H, $\underline{CH_2}$)	1645 (KBr)	232(4,10) 219(4,03)s (CH_3CN)
45b	1,27(t, 6H, J=7Hz, $SCH_2\underline{CH_3}$) 2,95(q, 4H, J=7Hz, $S\underline{CH_2}CH_3$) 4,10(s, 4H, $\underline{CH_2}$)	1620 (CH_2Cl_2)	235(3,98) (CH_2Cl_2)

44 wurde auch mit anderen Alkylierungsmitteln (46a-e) nach diesem einfachen "Pottasche-Verfahren" in befriedigenden bis guten Ausbeuten umgesetzt. Alle so synthetisierten Dihydropyrazine 47a-e sind kristallin und zeigen im IR-Spektrum eine starke Bande zwischen 1638 und 1653 cm^{-1}, die der CN-Bindung zuzuordnen ist[64] (spektroskopische Daten siehe Tabelle 3). Aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit konnten von 47b,c keine ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen werden. Da sie sich beim Versuch der Umkristallisation in polaren Lösungsmitteln zersetzen, wurden auch keine befriedigenden Analysewerte erhalten.



46 47

46	R	X
a	Ph	Br
b	C(=O)-Ph	Br
c	C(=O)-Ar	Br
d	CO_2Me	Br
e	CN	Cl

47	R
a	Ph
b	C(=O)-Ph
c	C(=O)-p(C_6H_4)Br
d	CO_2Me
e	CN

Tab. 3 Spektroskopische Daten von 47a-e

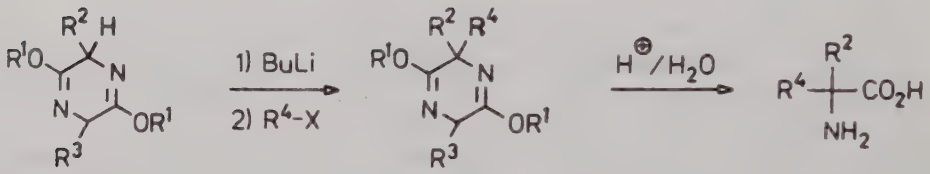
Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis λ_{max}(nm(lgε))
47a	4,21(s,4H, $\underline{CH_2}$) 7,29(s,10H, arom.H)	1638	216(4,45) (CH_3CN)
47b	—	1696 1648	255(4,56) (CH_3CN)
47c	—	1697 1647	259(4,54) (CH_2Cl_2)
47d	3,67(s,4H, $S\underline{CH_2}$) 3,72(s,6H, $O\underline{CH_3}$) 4,13(s,4H, $\underline{CH_2}$)	1745 1653	218(4,19) (CH_3CN)
47e	3,73(s,4H, $S\underline{CH_2}$) 4,25(s,4H, $\underline{CH_2}$)	2248 1650	217(4,09) (CH_2Cl_2)

3,6-Dihydropyrazine, die in 2,5-Stellung Alkylthiogruppen tragen, waren bisher nicht bekannt.

1.1.3. Umsetzung der Lithiumsalze von 42,45a mit Elektrophilen

1.1.3.1. Allgemeines

Wie 1979 von zwei Arbeitsgruppen[58,65] berichtet wurde, lassen sich alkoxysubstituierte 2,5-Dihydropyrazine 48 metallieren; die Li-Salze können mit Alkylierungsmitteln bzw. Carbonylverbindungen umgesetzt werden. Da Dihydropyrazine geschützte Aminosäuren darstellen, ist mit diesem Verfahren, wie schon einleitend erwähnt, ein breites Synthesepotential für substituierte α-Aminosäuren 50 erschlossen[35].



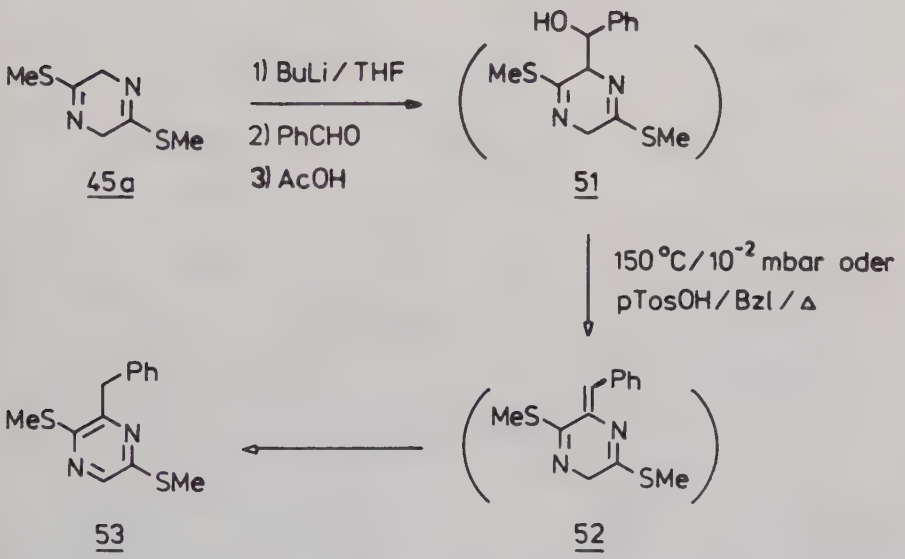
48 49 50

Diese Methode ist ein weiteres Beispiel dafür, daß Azomethine in α-Stellung deprotoniert werden können, was bereits an Iminen[66], Hydrazonen[67], Iminodithiocarbonsäureestern[68] und einfachen Imidsäureestern[69] gezeigt worden ist.

1.1.3.2. Reaktion mit Benzaldehyd

Auch der Thioimidsäureester 45a läßt sich mit Butyllithium in Tetrahydrofuran deprotonieren. Das nach Umsetzung des Lithiumsalzes mit Benzaldehyd gebildete Aldoladdukt 51 konnte allerdings nicht isoliert werden. Erhitzt man das Rohprodukt im Vakuum auf 150°C oder zwei Stunden lang in Benzol unter Zusatz von

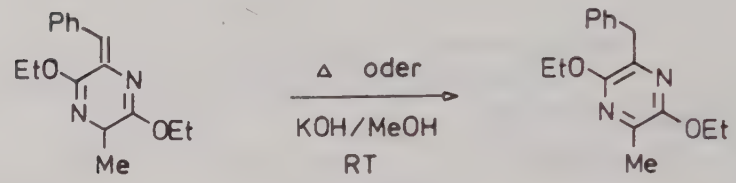
p-Toluolsulfonsäure, so tritt Wasserabspaltung ein und man isoliert in 44 bzw. 24% Ausbeute das Benzylpyrazin 53 (spektroskopische Daten s. Tabelle 4). Das als Primärprodukt der Dehydratisierung anzusehende Methylen-dihydropyrazin 52 lagert sich unter den Reaktionsbedingungen offenbar spontan zu 53 um.



Tab. 4 Spektroskopische Daten von 53

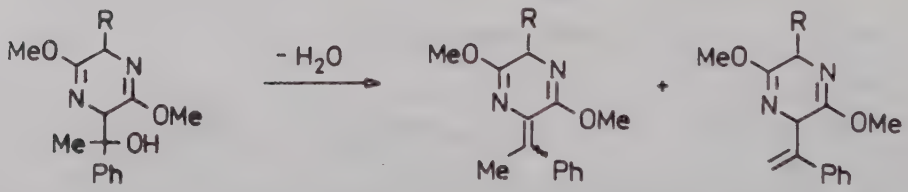
^{1}H-NMR($CdCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
2,48(s,6H, $S\underline{CH_3}$) 4,07(s,2H, $\underline{CH_2}$) 7,20(s,5H, Phenyl-H) 8,10(s,1H, arom.H)	3020 1495	351(3,93) 277(4,28)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 53 weist für H-6 ein Singulett bei 8,1 ppm auf. Auch die fehlende CN-Doppelbindungsschwingung im IR-Spektrum schließt 52 aus; darüberhinaus sollte 52 als E/Z-Isomerengemisch anfallen. Auch 54 ist als labil beschrieben[70]; sie lagert sich beim Erhitzen bzw. bei Behandlung mit verdünnter methanolischer Kalilauge ebenfalls in das Pyrazin 55 um.



54 55

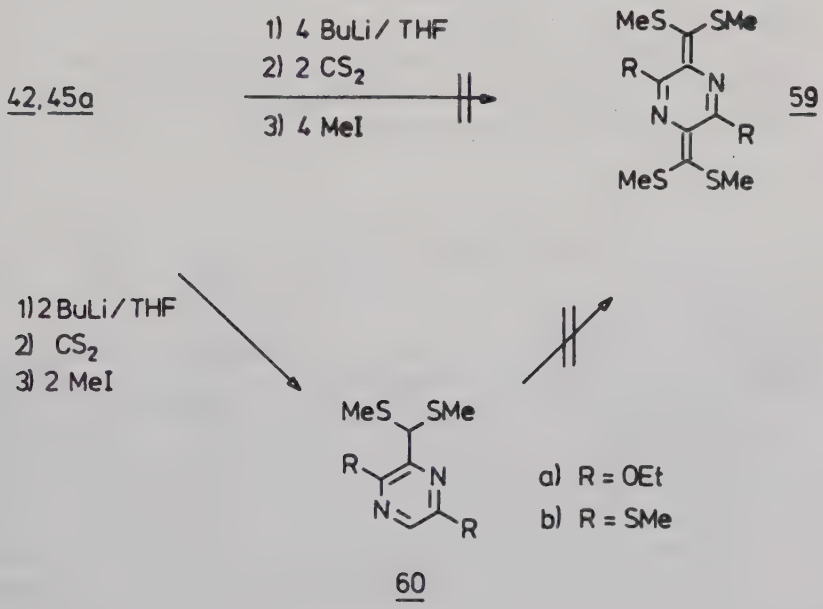
Einen Hinweis darauf, daß Methylen-dihydropyrazine der Struktur 52 bzw. 54 durchaus stabil sein können, liefert eine Arbeit von Schöllkopf[71]: Bei der Dehydratisierung des Addukts 56 entsteht ein Gemisch der Dihydropyrazine 57 und 58.



56 57 58

1.1.3.3. Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff/Methyliodid

Wie schon erwähnt (s. 1.1.1.), sollte die Umsetzung der Dihydropyrazine 42 und 45 mit 4 Äquivalenten Base, 2 Äquivalenten Schwefelkohlenstoff und anschließender Methylierung der Dithiocarbonsäuredianionen zu doppelten Ketenmercaptalen (hier Diazachinodimethanen) führen. Setzt man 42 oder 45 unter diesen Bedingungen (Butyllithium/Tetrahydrofuran/-78°C) um, so erhält man lediglich rotbraune harzige Produktgemische, die nicht aufgetrennt werden konnten.



Läßt man 42 oder 45a dagegen mit zwei Äquivalenten Butyllithium und einem Äquivalent Schwefelkohlenstoff reagieren, erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel die Mercaptale 60a,b in 13 bzw. 39% Ausbeute. 60a ist ein gelboranges Öl, 46b bildet gelbe Nädelchen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 5). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Signale der nicht äquivalenten Protonen der Methylthiogruppen in 2,5-Stellung im ^{1}H-NMR-Spektrum von 60b als Singulett erscheinen, während die entsprechenden Methylenprotonen der Ethoxygruppe in 60a erwartungsgemäß zwei Signalgruppen liefern.
Versuche, 60a,b nochmals mit Butyllithium/Schwefelkohlenstoff/Methyliodid zu 59 umzusetzen, führten nicht zum Erfolg. Der Grund für das Fehlschlagen des Versuchs, 59 direkt aus 42,45a zu erhalten, könnte darin liegen, daß das System in der tetraanionischen Zwischenstufe 61 elektronisch "überladen" ist: Wie die mesomere Grenzformel 61a zeigt, läge hier ein antiaromatisches 8π-System[72] vor.

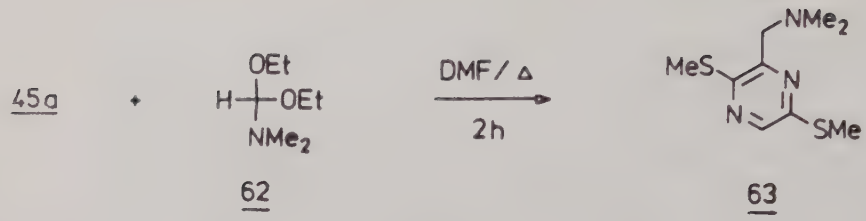
61 61a

Tab. 5 Spektroskopische Daten von 60a,b

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
60a	1,38(t,6H,J=7Hz,$OCH_2\underline{CH_3}$) 2,20(s,6H,$S\underline{CH_3}$) 4,34(q,2H,J=7Hz,$O\underline{CH_2}CH_3$) 4,38(q,2H,J=7Hz,$O\underline{CH_2}CH_3$) 5,17(s,1H,$\underline{CH}(SCH_3)_2$) 7,68(s,1H,arom.H)	1440 (Film)	328(4,25) 287(3,59)s
60b	2,13(s,6H,$S\underline{CH_3}$) 2,54(s,6H,$S\underline{CH_3}$) 5,03(s,1H,$\underline{CH}(SCH_3)_2$) 8,15(s,1H,arom.H)	1528 1440 (CH_2Cl_2)	357(3,89) 283(4,22)

1.1.3.4. Kondensation von 45a mit Dimethylformamidacetal 62

Methylenaktive Verbindungen lassen sich mit Dimethylformamidacetalen, Esteraminalen und Trisdimethylaminomethanen kondensieren[73]. Über Reaktionen von Imidsäurederivaten mit diesen Orthoamiden ist wenig bekannt[74]. Es zeigte sich nun, daß auch der doppelte Thioimidsäureester 45a mit 62 reagiert, allerdings nur im Verhältnis 1:1. Zweistündiges Erhitzen der Komponenten in Dimethylformamid liefert 63 als gelbes, hochsiedendes Öl in einer Ausbeute von 42% (spektroskopische Daten siehe Tabelle 6).



62 63

Tab.6 Spektroskopische Daten von 63

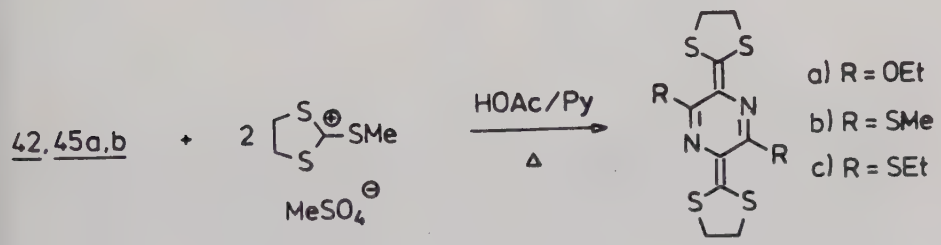
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(Film) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
2,33(s,6H, NCH_3) 2,51(s,3H, SCH_3) 2,55(s,3H, SCH_3) 3,53(s,2H, CH_2) 8,20(s,1H, arom.H)	1528	351(3,91) 278(4,25)

Der Imidsäureester 42 reagiert weder mit 62 noch mit dem reaktiveren[75] tert.-Butyloxybisdimethylaminomethan ("Bredereck´s Reagens").

1.1.3.5. Synthese von 2,5-Diazachinodimethanen durch Umsetzung mit 37

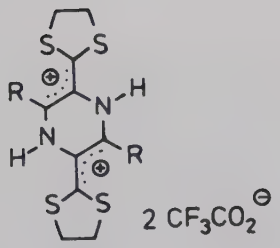
Die Schwefelkohlenstoffmethode A (s. 1.1.1.) hatte sich für die Synthese von Diazachinodimethanen, wie in 1.1.3.3. beschrieben, als ungeeignet erwiesen. Überraschend glatt verläuft dagegen die (auch experimentell einfachere) Umsetzung

von 42,45a,b nach der Carbeniumsalzmethode B zu den gewünschten Produkten. Durch kurzes Erhitzen im Gemisch Eisessig/Pyridin erhält man unter spontanem Verlust von Methylmercaptan die schon in der Wärme kristallisierenden, intensiv gelben (64a) bzw. orangen (64b,c) Diazachinodimethane. Die Ausbeuten liegen zwischen 21 und 43% (spektroskopische Daten siehe Tabelle 7).



37

64



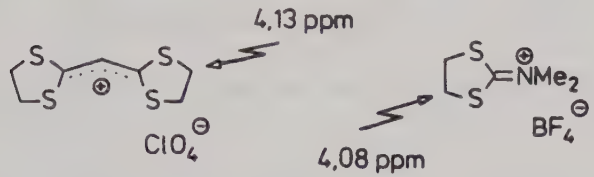
65a-c

Tab.7 Spektroskopische Daten von 64a-c

Verb.	^{1}H-NMR δ(ppm)	IR(KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
64a	1,36(t,6H, $OCH_2\underline{CH_3}$) 3,31(m,8H, $S\underline{CH_2}$) 4,25(q,4H, $O\underline{CH_2}CH_3$) (CD_2Cl_2) 1,69(t,6H, $OCH_2\underline{CH_3}$) 3,75(m,8H, $S\underline{CH_2}$) 4,68(m,4H, $O\underline{CH_2}CH_3$) (CF_3CO_2H)	1590	438(4,85) 413(4,80) 277(3,91)
64b	3,00(s,6H, $S\underline{CH_3}$) 3,89(s,(H, $S\underline{CH_2}$) (CF_3CO_2H)	1525	466(4,76) 440(4,11) 287(4,11)
64c	1,64(m_c,6H, $SCH_2\underline{CH_3}$) 3,70(m_c,12H, $S\underline{CH_2}CH_3$ und $S\underline{CH_2}CH_2S$) (CF_3CO_2H)	1525	469(4,76) 443(4,67) 289(4,12)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 64a in Deuteromethylenchlorid liegen die Signale der Protonen des Dithiolanrings bei 3,31 ppm, die der Methylenprotonen der Ethoxygruppe bei 4,25 ppm. Mißt man dagegen in Trifluoressigsäure, so findet man die entsprechenden Signale bei 3,75 und 4,68 ppm. Aus dieser Tieffeldverschiebung der Signale muß geschlossen werden, daß in Trifluoressigsäure nicht mehr 64a, sondern das Dikationsalz 65a vorliegt (Protonierung am Iminstickstoff). Gleiches gilt für 64b,c, die aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nur in Trifluoressigsäure vermessen werden konnten. Die Signale der Dithiolanprotonen

liegen hier bei 3,88 bzw. 3,89 ppm. Zum Vergleich seien die chemischen Verschiebungen der Signale der Dithiolanprotonen in den Salzen 66[76] und 67[77] angegeben.



66 67

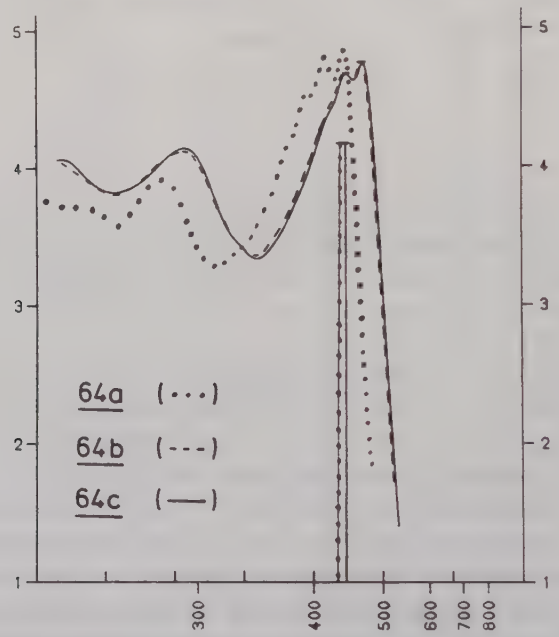
Versuche, die Dikationen 65 durch Protonierung der Chinodimethane mit Tetrafluoroborsäure in Ether oder Perchlorsäure in Acetanhydrid in Substanz zu isolieren, führten zu stark hygroskopischen und zersetzlichen Feststoffen, die nicht gereinigt werden konnten.

Die Frequenzen der CN-Valenzschwingung liegen in den IR-Spektren der Chinodimethane 64a-c um durchschnittlich 100 cm^{-1} tiefer als in den Spektren der Dihydropyrazine 42 und 45a,b. Dieser drastische Effekt deutet auf beträchtliche Streckung der CN-Bindung durch Konjugation hin. Auch im Chinodimethan 12c[53] ist die CC-Schwingungsfrequenz mit 1527 cm^{-1} deutlich zu kleineren Werten im Vergleich zu dem für konjugierte Olefine üblichen Bereich (1600-1650 cm^{-1})[78] verschoben. Im TCNQ (6)[5] liegt die CC-Valenzschwingung bei 1540 cm^{-1}.

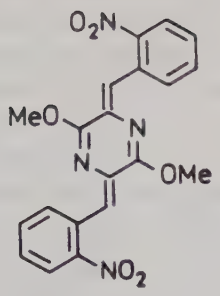
1.1.3.6. Diskussion der UV/Vis-Spektren von 64a-c

Die Elektronenspektren der 2,5-Diazachinodimethane 64a-c weisen längstwellige Maxima bei 438 (64a), 466 (64b) bzw. 469 nm (64c) auf. Diese Banden sind sehr intensiv ($lg\varepsilon > 4{,}75$) und zeigen eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur (s. Abbildung 1).

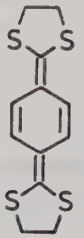
Abbildung 1 Elektronenspektren von 64a-c



Das einzige bisher bekannte 2,5-Diazachinodimethan (68)[34] wird ohne Angabe spektroskopischer Daten als gelbe Verbindung beschrieben. Auch von den in Tabelle 1 (s. 1.1.1.) aufgeführten donorsubstituierten Chinodimethanen 12 sind lediglich in zwei Fällen die UV/Vis-Daten angegeben[53,54]. Weiteres Vergleichsmaterial liegt in dieser Reihe nicht vor.



68

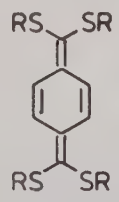
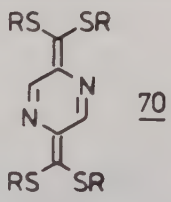
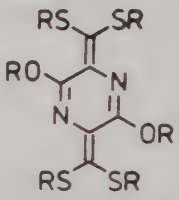
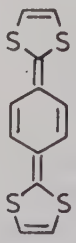
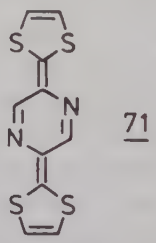
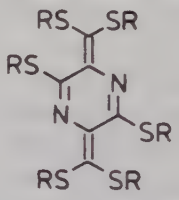
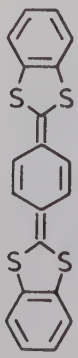
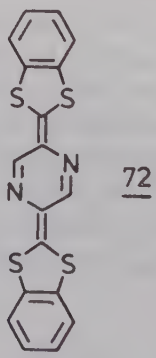


12a

Aus diesem Grund wurden PPP-Rechnungen zu den Elektronenspektren einiger donorsubstituierter (Diaza)Chinodimethane durchgeführt[79]. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse. Es ist jeweils das längstwellige intensive Maximum angegeben, das dem HOMO-LUMO-Übergang entspricht. Nch den Berechnungen ist dieser Übergang mit einer Ladungsverschiebung von der Dimercaptomethyleneinheit (Donor) in den 6-Ring (Akzeptor) verbunden. Die PPP-Rechnung läßt erkennen, daß die Azasubstitution und die Einführung cyclischer Konjugation im Donorteil generell zu einer Rotverschiebung des längstwelligen Maximums führen. Das steht in der carbocyclischen Reihe in Übereinstimmung mit Literaturbefunden. So wird das mit 69 eng verwandte Chinodimethan 12a als gelb beschrieben[50]. Wie eine Nacharbeitung der Synthese von 12a ergab, ist 12a allerdings so schwer löslich, daß nicht einmal die Aufnahme eines qualitativen Elektronenspektrums in Dimethylsulfoxid gelingt. Dennoch wird der berechnete Trend allein durch den Farbvergleich zwischen 12a (gelb) und 12c (rot)[53] bestätigt. In der Reihe der Diazachinodimethane führt die Einführung von Donorresten (Alkoxy- oder Alkylthiogruppen) in 3,6-Stellung von 70 (zu 73a,b) zu einer geringfügigen hypsochromen Verschiebung ($\Delta\lambda_{max}$=9 bzw. 15nm) Der Vergleich der für 73a,b berechneten Werte (in Abbildung 1

als vertikale Linien eingetragen) zeigt im langwelligen Bereich eine gute Übereinstimmung mit den Spektren der Diazachinodimethane 64a-c. Die in diesen Spektren beobachtete bathochrome Verschiebung ($\Delta\lambda_{max}$ = ca. 30 nm) beim Übergang vom Diethoxychinodimethan 64a zu den Bis-alkylthio-Vertretern 64b,c wird auch durch die Rechnung im Trend richtig wiedergegeben .

Tab. 8 PPP-Ergebnisse zu Elektronenspektren von (Diaza)Chinodimethanen

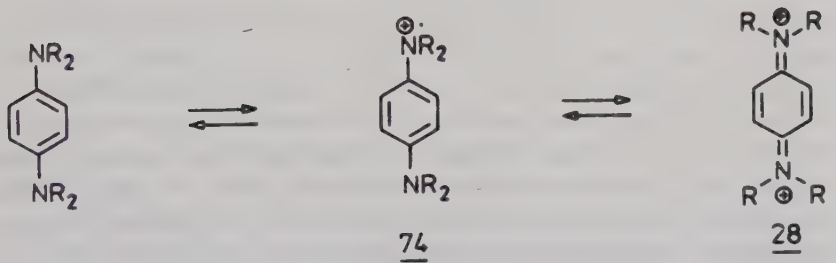
 69 416 nm	 70 451 nm	 73a 436 nm
 12b 482 nm	 71 519 nm	 73b 442 nm
 12c 527 nm (503 nm[53])	 72 564 nm	

1.2. Umsetzung von 64a mit Oxidationsmitteln

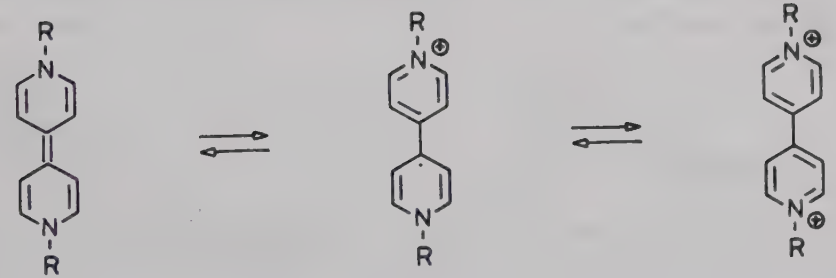
1.2.1. Allgemeines

Radikalkationen sind Zwischenstufen in mehrstufigen organischen Redoxprozessen. Besonders bekannt sind die Wurster´schen Farbsalze 74 (s. Schema III) - sie standen am Anfang dieses seither intensiv bearbeiteten Gebietes[80] - und das Violen 75.

Schema III



74 28

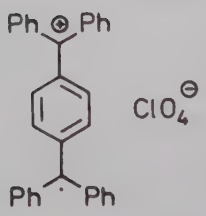


75 76

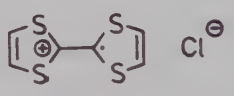
Viologen 76 (R = Me) hat als Herbizid (Paraquat^{R}) Anwendung gefunden[81], da es leicht zu 75 reduziert wird und dadurch auf die Photosynthese der Pflanzen einwirkt[82]. Zusätzliches Interesse an der Synthese von Radikalionensalzen schuf die schon einleitend erwähnte Entdeckung (1973) der hohen Leitfähigkeit des Radikalionenkomplexes 10 aus Tetrathiafulvalen und Tetracyanchinodimethan. Eine Vielzahl elektronenreicher organischer Systeme (Donormoleküle) wurde seitdem auf ihre Oxidierbarkeit hin untersucht[83]. Außer elektrochemischen Methoden[26] wurden als Oxidationsmittel zur Erzeugung von Radikalkationen u.a. Chinone[27], Halogene[84], Bleitetraacetat[85], Diazoniumsalze[86], Wasserstoffperoxid[87], Trityltetrafluoroborat[88], Nitrosyltetrafluoroborat[50] und Aluminiumtrichlorid[89] eingesetzt.

Radikalkationensalze mit besonders guten Leitfähigkeitswerten werden in der Regel erhalten, wenn TCNQ (6) als Oxidationsmittel (Akzeptor) eingesetzt wird[10,19]. Wudl[90] weist darauf hin, daß die Anordnung der Donor- und Akzeptormoleküle in getrennten, zueinander parallelen Stapeln im Kristall eine Voraussetzung für elektrische Leitfähigkeit ist. Aufgrund seiner Planarität und hohen Symmetrie ist das TCNQ in besonderem Maße zur Ausbildung solcher Stapel befähigt.

Einen erheblichen Beitrag zur Stabilität von Radikalkationen scheint das Vorhandensein eines aromatischen Systems zu leisten, wie die Beispiele 77[91] und 78[84] mit einfachen anorganischen Gegenionen zeigen.



77

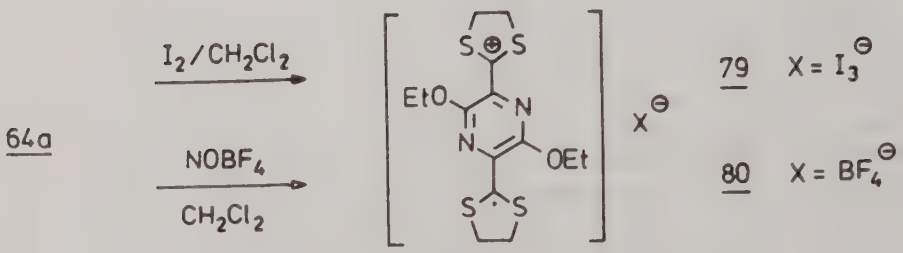


78

78 enthält das heteroaromatische 1,3-Dithioliumsystem[92], 77 den Benzolring. Bock[50] weist darauf hin, daß schwefelhaltige Substituenten Radikalkationen besonders gut stabilisieren: Aus ESR-Messungen an Radikalkationen von Tetrathioethylenen wird geschlossen, daß die Spindichte des ungepaarten Elektrons überwiegend an den Schwefelatomen lokalisiert ist. Das in der Einleitung erwähnte Radikalkationsalz 13 vereinigt beide Stabilisierungsfaktoren (Aromatizität und Alkylthiosubstitution). Da in den Diazachinodimethanen 64 ebenfalls beide Kriterien erfüllt sind (bei der Oxidation würde das Pyrazinsystem gebildet) erschienen Oxidationsversuche an 64 als aussichtsreich.

1.2.2. Oxidation von 64a mit Nitrosyltetrafluoroborat bzw. Iod

Alle Oxidationen wurden mit dem Diethoxychinodimethan 64a durchgeführt, da 64b,c zu schwer löslich sind.
Vereinigt man Methylenchloridlösungen von 64a und Iod, so tritt sofort Reaktion ein und man erhält das Radikalsalz 79 in Form prächtig dunkelgrün schillernder Nädelchen in einer Ausbeute von 68%. Nitrosyltetrafluoroborat ist in Methylenchlorid schwer löslich und deshalb verläuft die Oxidation von 64a mit diesem Reagens etwas langsamer. Nach Beendigung der Stickoxidentwicklung (ca. eine Stunde) werden blauschwarze feine Nädelchen von 80 in 80% Ausbeute isoliert. 79 und 80 (spektroskopische Daten s. Tabelle 9) sind an der Luft völlig stabil und zeigen in Acetonitrillösung eine tiefviolette Farbe. Die unterschiedlichen Farben von 79 und 80 in Substanz sind als Kristalleffekt anzusehen.



Tab. 9 Spektroskopische Daten von 79 und 80

Verb.	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis λ_{max}(nm(lgε))
79	1485 1460	747(3,98) 651(3,49) 571(5,03) 434(4,09) 365(4,51) 292(4,73) (CH_3CN)
80	1495 1080	754(4,06) 649(3,54) 578(5,09) 522(4,20)s 439(3,55) 391(3,79) 371(3,78) 309(3,92) (CH_2Cl_2)

Die Formulierung von 79 und 80 als substituierte Pyrazine wird durch die IR-Spektren gestützt. Eine konjugierte CN-Doppelbindungsbande bei 1590 cm^{-1} wie im Spektrum von 64a ist in den Spektren von 79 und 80 nicht zu sehen; die Banden im Doppelbindungsbereich liegen bei 1495 cm^{-1} (79) bzw. 1485 cm^{-1} (80). Diese Beobachtung steht in Einklang mit Literaturbefunden[58], wonach die IR-Spektren von Alkoxypyrazinen keine Banden über 1500 cm^{-1} aufweisen.
Die Bildung eines Triiodids wie 79 ist bei Oxidationen mit Iod nicht ungewöhnlich[50]. An vergleichbaren Systemen wurde aber auch ein nicht-stöchiometrischer Iodeinbau beobachtet: Wudl[93] erhielt einen Tetrathiafulvalen-Iod-Komplex der Zusammensetzung TTF/I = 26/63. Ueno[54] beschreibt das Iodaddukt 12e´ von 12e als Gleichgewichtsgemisch aus einem CT-Komplex und einem Radikalsalz mit n = 2.8.

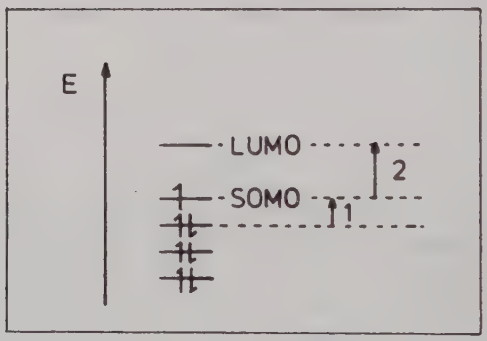
12e´

Radikalkationensalze der allgemeinen Struktur 82 sind ausnahmslos farbig[80,94]. Wie ist diese, im Vergleich mit den reduzierten (81) und oxidierten (83) Systemen oftmals drastische Rotverschiebung ($\Delta\lambda_{max}$ = >> 100nm) in den Elektronenspektren zu verstehen? Zahradnik[95] gibt dafür folgende allgemeine Erklärung.

$$\underset{\underline{81}}{Do\text{-}(CH{=}X)_n\text{-}Do} \rightleftharpoons \underset{\underline{82}}{[Do\text{-}(CH{=}X)\text{-}Do]^{\oplus\cdot}} \rightleftharpoons \underset{\underline{83}}{\overset{\oplus}{Do}\!\ddagger\!CH\text{-}X\!\ddagger_n\overset{\oplus}{Do}}$$

X = CH, N

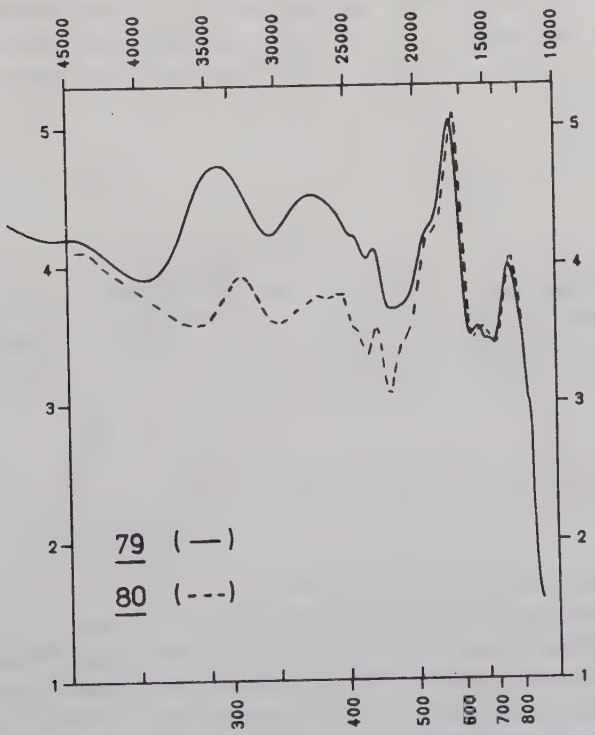
Abbildung 2 Allgemeines Termschema für die Elektronenspektren von Radikalkationen



Wie Abbildung 2 veranschaulicht, tritt in "open - shell"-Systemen (wie Radikalkationen) ein nur einfach besetztes Orbital (SOMO) auf. Damit sind elektronische Anregungen im Bereich bindender Orbitale möglich (Übergang 1). Da in nicht zu langen konjugierten Systemen in der Regel die Energieunterschiede zwischen (voll oder halb) besetzten Niveaus kleiner sind als der SOMO-LUMO-Abstand, sind Übergänge im bindenden Bereich gegenüber der SOMO-LUMO-Anregung (2) bathochrom verschoben und führen zu Banden im sichtbaren oder im nahen IR-Bereich.

Die oben erwähnte starke Rotverschiebung wird auch im vorliegenden Fall beobachtet. Die längstwelligen Maxima in den UV/Vis-Spektren von 79 und 80 (s. Abbildung 3) sind gegenüber dem Maximum von 64a um 310 bzw. 316 nm bathochrom verschoben. In den Spektren von 79 und 80 sind im Bereich zwischen 450 und 800 nm jeweils zwei starke Banden zu sehen, von denen die kürzerwellige die höhere Intensität besitzt ($lg\varepsilon > 5{,}0$).

Abbildung 3 Elektronenspektren von 79 und 80



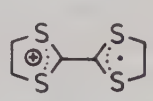
Das Auftreten von zwei Banden im sichtbaren Bereich in den UV/Vis-Spektren von Radikalkationensalzen (vgl. Abbildung 2) wird häufig beobachtet. Hünig und Linhart[96] geben beim Radikal-

salz 85 Banden bei 458 und 774 nm an. Durch Rechnungen konnte an diesem Beispiel gezeigt werden, daß allerdings nicht die reinen Übergänge 1 und 2 des Termschemas verwirklicht sind, sondern daß deren Konfigurationswechselwirkung zu Mischungen führt, an denen im wesentlichen die beiden genannten Übergänge beteiligt sind. So beträgt der Anteil des Übergangs 1 an der längerwelligen Bande von 85 67% und an der kürzerwelligen immerhin noch 24%. Diese Mischung von Übergängen ist sicherlich auch der Grund dafür, daß der SOMO-LUMO-Übergang 1 im Radikalkation 85 bei 458 nm nicht dem HOMO-LUMO-Übergang der Neutralverbindung 84 (λ_{max} = 370 nm) entspricht (wie nach der einfachen HMO-Betrachtungsweise zu erwarten wäre), sondern im Vergleich bathochrom verschoben ist.

84 85

Zieht man diese Befunde zur Interpretation der Elektronenspektren der Radikalionensalze 79 und 80 heran, so müssen die Banden bei 747 nm (79) bzw. 754 nm (80) einer Anregung im bindenden Bereich (Übergang 1) und die Banden bei 571 nm (79) bzw. 578 nm (80) dem SOMO-LUMO-Übergang (Übergang 2) zugeordnet werden. Das Radikalkation 86[26] kann als Stammverbindung der Salze 79 und 80 angesehen werden. Sein längstwelliges Maximum liegt bei

568 nm und entspricht nach der Interpretation der Autoren dem SOMO-LUMO-Übergang. Die Übereinstimmung dieses Werts mit den kürzerwelligen Maxima der Salze 79 und 80 ist auffallend.

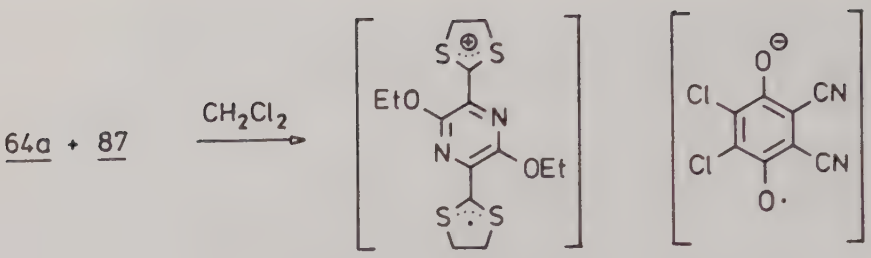


86

Die Radikalionensalze 79 und 80 liefern, wie bei paramagnetischen Verbindungen üblich, keine Kernresonanzspektren[97]. Die Weiteroxidation von 79 und 80 zu Dikationsalzen gelang auch bei Einsatz der Oxidationsmittel im Überschuß nicht.

1.2.3. 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon (DDQ) als Oxidationsmittel

Chinone wie Chloranil oder DDQ (87) sind bekannte Dehydrierungsmittel[98]. Daneben bilden sie mit vielen Donoren Charge-Transfer-Komplexe[99] oder Radikalionensalze[27,100]. Der Radikalionenkomplex aus Dibenzotetrathiafulvalen und 87 ist der erste hochleitfähige DDQ-Komplex[101]. Das Reduktionspotential von DDQ beträgt 0,51 V[102] und ist damit dem des Iods (0,54 V) sehr ähnlich.
Läßt man 64a mit 87 in Methylenchlorid reagieren, so wird in 91% Ausbeute das 1:1-Addukt 88 (spektroskopische Daten s. Tabelle 10) als dunkelgrünes Pulver erhalten.



88

Tab. 10 Spektroskopische Daten von 88

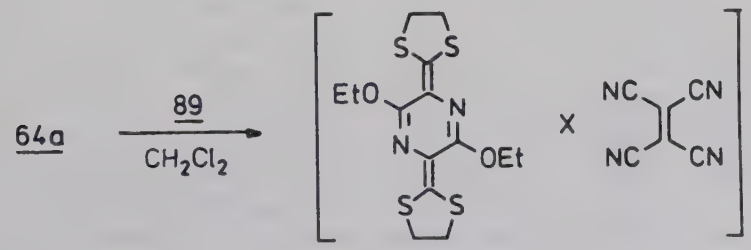
IR(KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
2210	748(3,94)
1575	655(3,44)
1495	571(5,00)
	517(4,22)s
	435(4,18)
	410(4,10)
	390(3,98)
	347(4,00)
	245(4,23)

Die Entscheidung, ob 88 als CT-Komplex oder als ionischer Komplex vorliegt, läßt sich am besten anhand des IR-Spektrums treffen. Kainer[103] weist darauf hin, daß die IR-Spektren von Chinon-CT-Komplexen sich additiv aus den Spektren der Komponenten zusammensetzen, Radikalionenkomplexe dagegen stark abweichende Spektren liefern.

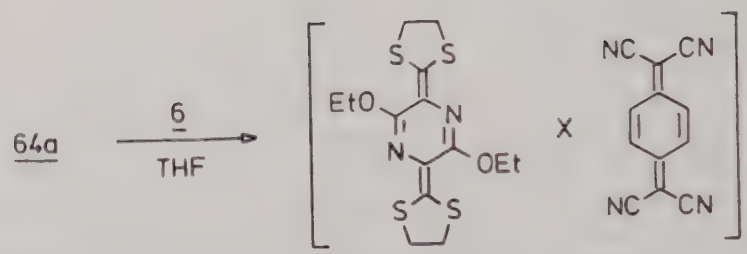
Das IR-Spektrum von DDQ hat eine CN-Bande bei 2235 cm^{-1} (schwach) und eine CO-Bande bei 1661 cm^{-1}. Die Abwesenheit einer Carbonylbande und das Vorliegen einer scharfen und intensiven Nitrilbande bei 2210 cm^{-1} im IR-Spektrum von 88 beweisen die angegebene Radikalsalzstruktur. Japanische Autoren weisen auf das Auftreten einer Phenoxylradikalbande bei 1550 bzw. 1575 cm^{-1} in den IR-Spektren ionischer DDQ-Komplexe hin[104,105]. Im Spektrum von 88 findet sich bei 1575 cm^{-1} eine derartige Bande.
Das Elektronenspektrum von 88 ist denen der Radikalionensalze 79 und 80 sehr ähnlich; von den Maxima des DDQ-Radikalanions[106] ist nur das bei 347 nm zu sehen; die anderen sind von den Absorptionen des Radikalkations überlagert.
Wie 79 und 80 löst sich 88 in Acetonitril mit tiefvioletter Farbe und liefert kein ^{1}H-NMR-Spektrum.
Mit Chloranil, das bekanntlich ein schwächerer Elektronenakzeptor als DDQ ist[107], bildet 64a keinen Komplex.

1.2.4. Umsetzung mit TCNQ und Tetracyanethylen (TCNE)

TCNQ (6) und Tetracyanethylen (89) sind schwächere Elektronenakzeptoren als DDQ; ihre Reduktionspotentiale betragen 0,127 bzw. 0,152 V[108]. Die Umsetzung des Diazachinodimethans 64a mit TCNE (in Methylenchlorid) bzw. mit TCNQ (in Tetrahydrofuran) führt zur Bildung der 1:1-Komplexe 90 und 91 (33 bzw. 39%). 90 bildet dunkelgrüne Plättchen, 91 fällt in Form blauschwarzer Nädelchen an (spektroskopische Daten s. Tabelle 11).



90



91

Tab. 11 Spektroskopische Daten von 90 und 91

Verb.	IR(KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
90	2160 1583 1500	745(2,28) 571(3,36) 519(2,52)s 435(4,82) 410(4,79)
91	2215 1558	845(2,93) 760(2,60) 742(2,68) 570(2,75) 435(4,84) 406(4,98) 393(5,00) 278(3,98)

Die Strukturzuordnung stützt sich auf die Elektronenspektren. Sie stellen in beiden Komplexen im Bereich zwischen 200 und 450 nm eine Addition der Absorptionen der jeweiligen Neutralkomponenten dar. Für den Komplex 91 läßt sich aus den (konzentrationsunabhängigen) Extinktionen der vom TCNQ-Radikalanion[5] stammenden Bande bei 845 nm und der vom Radikalkation (vgl. Tab. 9) stammenden Absorption bei 570 nm ein Radikalionengehalt von ca. 1% errechnen. Im Komplex 90 liegt er bei etwa 2%. Das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den Neutralverbindungen und den Radikalionen wurde auch beim N,N'-Dimethyl-dihydrophenazin-Komplex 92 gefunden[109].

A B

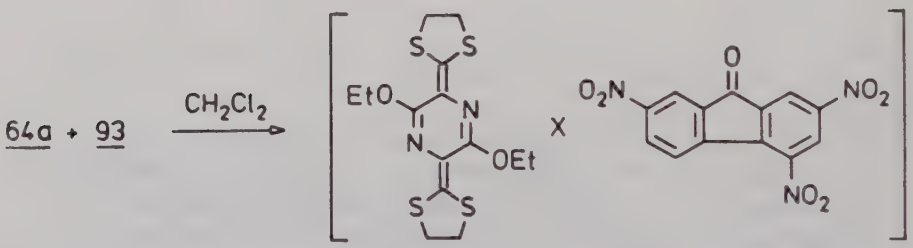
92

Aus dem Elektronenspektrum wurde hier eine Gleichgewichtszusammensetzung von 40% A und 60% B (in Lösung) ermittelt. In festem Zustand liegt 92 als π-Komplex A vor. Aus der Lage der Nitrilbande in den IR-Spektren von TCNQ-Komplexen kann man, wenn man die CN-Bande des TCNQs bei 2220 cm^{-1} als Bezugspunkt nimmt, den Grad des Ladungsübergangs (d.h. den Radikalionenanteil) in diesen Komplexen in festem Zustand abschätzen[110]. Im Komplex 91 liegt die CN-Bande bei 2215 cm^{-1}; daraus ergäbe sich ein Radikalionenanteil von ca. 30%. Aufgrund der Ableseungenauigkeit des vorliegenden IR-Spektrums in diesem Bereich sollte dieser Befund jedoch nicht überbewertet werden. Vermutlich liegen 90 und 91 im Festkörper (wie 92) als π-Komplexe vor.

^{1}H-NMR-Spektren von 90 und 91 konnten aufgrund des Radikalgehalts nicht erhalten werden.

1.2.5. Umsetzung mit 2,4,7-Trinitrofluorenon (93)

Auch Nitroaromaten dienen vielfach als Akzeptoren in CT-Komplexen [111]. Mit Trinitrobenzol bildet 64a allerdings keinen Komplex. Briegleb[112] weist darauf hin, daß unter den nitrohaltigen Verbindungen das 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) (93) zu den stärksten Akzeptoren gehört.
Vereinigt man Methylenchloridlösungen von 64a und 93, so tritt sofort eine tiefgrüne Farbe auf. Nach Abkühlen auf -15°C wird der 1:1-Komplex 94 als braunschwarze Nädelchen mit bläulichem Oberflächenglanz isoliert (44%, spektroskopische Daten s. Tabelle 12).



94

Tab. 12 Spektroskopische Daten von 94

IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
1730	439(4,81)
1580	414(4,78)
	391(4,51)
	287(4,57)s
	280(4,61)

Das IR-Spektrum und das UV/Vis-Spektrum (keine CT-Bande) von 94 stellen eine Addition der Spektren der Einzelkomponenten dar. Es handelt sich bei 94 also um einen schwachen CT-Komplex, der in verdünnter Lösung dissoziiert, was auch bei TNF-Komplexen mit kondensierten Aromaten beobachtet wurde[113].

2. Reaktionen der Diketopiperazinderivate 42 und 45a

2.1. Allgemeines

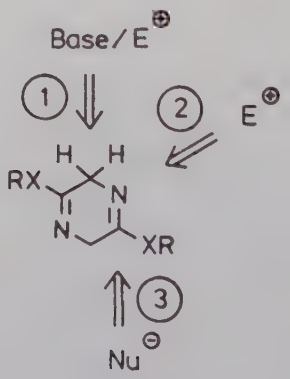
(Thio)Imidsäureester und (Thio)Lactimether sind als aktivierte (Thio)Amide bzw. (Thio)Lactame (s. Schema IV) wertvolle Synthesebausteine[114,115].

Schema IV

X = O,S

Die Bislactimether 42 und 45a bieten die Möglichkeit, dieses Synthesepotential in der Pyrazinreihe zu nutzen. Schema V zeigt die Reaktionsmöglichkeiten von 42 und 45a.

Schema V

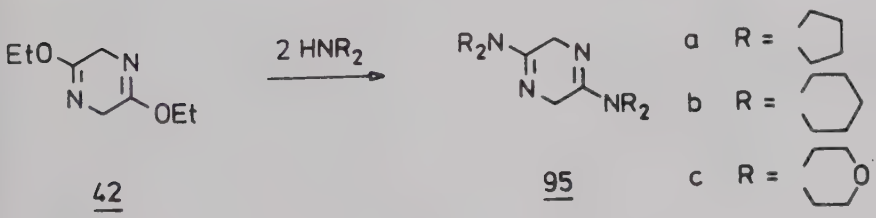


Reaktion 1 : Elektrophiler Angriff in α-Stellung (s. 1.1.3.).
Reaktion 2 : Elektrophiler Angriff am Iminstickstoff, es entstehen Iminiumsalze.
Reaktion 3 : Nucleophiler Angriff am Iminkohlenstoff, es entstehen Substitutionsprodukte.

2.2. Synthese von 2,5-Diaza-bicyclo(2.2.2.)oct-2-enen

2.2.1. Reaktion von 42 mit sekundären Aminen

Die Umsetzung von Imidsäureestern (bzw. ihrer Salze) mit Aminen ist ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Amidinen[116]. Beim Bislactimether 42 gelingt durch Umsetzung mit sekundären Aminen die Substitution beider Ethoxygruppen. Man erhält die gut kristallisierenden Dihydropyrazine 95a-c in Ausbeuten zwischen 48 und 78% (spektroskopische Daten s. Tabelle 13).



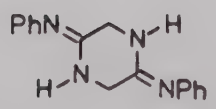
42 95

Tab. 13 Spektroskopische Daten von 95a-c

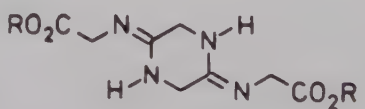
Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
95a	1,83(m_c,8H, $NCH_2\underline{CH_2}$) 3,34(m_c,8H, $N\underline{CH_2}CH_2$) 4,03(s,4H, $\underline{CH_2}$)	1638	221(4,26)
95b	1,57(m_c,12H, $NCH_2\underline{CH_2}$) 3,28(m_c,8H, $N\underline{CH_2}CH_2$) 4,08(s,4H, $\underline{CH_2}$)	1645	220(4,20)
95c	3,33(m_c,8H, $N\underline{CH_2}$) 3,70(m_c,8H, $O\underline{CH_2}$) 4,09(s,4H, $\underline{CH_2}$)	1653	222(4,26)

Die Amidinbindung gibt sich in den IR-Spektren von 95a-c durch eine intensive Bande zwischen 1638 und 1653 cm^{-1} zu erkennen.

95a-c sind die ersten Dihydropyrazine, die in 2,5-Stellung sekundäre Aminogruppen tragen. Bredereck[117] synthetisierte die Anilinoverbindung 95´ aus dem Phosphoroxychlorid-Addukt des Diketopiperazins und Anilin; russische Autoren[118] beschreiben die Umsetzung von 2,5-Dichlor-3,6-dihydropyrazin mit Aminosäuren zu den Verbindungen 95´´.



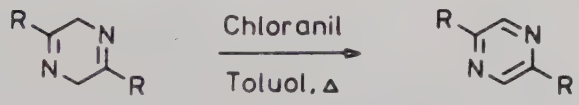
95´



95´´

2.2.2. Elektronenreiche Pyrazine durch Dehydrierung von 45a,47a,e und 95a-c

Dihydropyrazine werden relativ leicht zu Pyrazinen oxidiert. Sammes[58] setzte bei Alkoxydihydropyrazinen erfolgreich DDQ als Oxidationsmittel ein. Es zeigte sich in dieser Arbeit, daß das teure DDQ durch Chloranil ersetzt werden kann. Durch dreistündiges Erhitzen der Komponenten in Toluol erhält man die kristallinen Pyrazine 96a-f in durchwegs guten Ausbeuten (spektroskopische Daten s. Tabelle 14).



45a:	R = SMe	96a:	R = SMe
47a:	R = SCH_2Ph	b:	R = SCH_2Ph
47b:	R = SCH_2CN	c:	R = SCH_2CN
95a:	R = pyrrolidino	d:	R = pyrrolidino
95b:	R = piperidino	e:	R = piperidino
95c:	R = morpholino	f:	R = morpholino

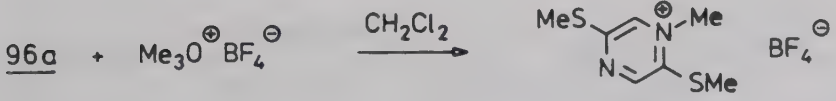
Tab. 14 Spektroskopische Daten von 96a-f

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
96a	2,51(s,6H, $S\underline{CH_3}$) 8,23(s,2H, arom.H)	3055 1458	350(3,84) 275(4,30)
96b	4,36(s,4H, $\underline{CH_2}$) 7,28(s,10H, Phenyl-H) 8,25(s,2H, arom.H)	3050 1495 1458	354(3,92) 281(4,31) (DMF)
96c	3,93(s,4H,$\underline{CH_2}$) 8,43(s,2H, arom.H)	3060 2250 1465	337(3,83) 266(4,13)
96d	2,07(m_c,8H, $NCH_2\underline{CH_2}$) 3,34(m_c,8H, $N\underline{CH_2}CH_2$) 7,52(s,2H, arom.H)	3030 1516	406(3,70) 271(4,40)
96e	1,77(m_c,12H, $NCH_2\underline{CH_2}\underline{CH_2}$) 3,45($m_c$,8H, $N\underline{CH_2}$) 7,96(s,2H, arom.H)	3000 1495	384(3,64) 273(4,34)
96f	3,36(m_c,8H, $N\underline{CH_2}$) 3,83(m_c,8H, $O\underline{CH_2}$) 7,77(s,2H, arom.H)	3015 1503	374(3,65) 268(4,34)

Die Signale der aromatischen Protonen in den ^{1}H-NMR-Spektren der Aminopyrazine 96d-f sind um 0,27 bis 0,91 ppm zu höherem Feld verschoben verglichen mit den entsprechenden Signalen der Thiopyrazine 96a-c. Dieser Effekt ist der größeren Donorstärke der Aminogruppen zuzuschreiben.
Alkylthiopyrazine wurden bisher durch Alkylierung von Mercaptopyrazinen[119], aus Halogenpyrazinen und Mercaptiden[120] und durch Spaltungsreaktionen aus Pteridinen[121] erhalten. Von der Klasse der 2,5-Bis-alkylthio-pyrazine ist lediglich ein Vertreter[122] bekannt. Bei den in Chemical Abstracts in einem Patentreferat[123a] angegebenen 3,6-Bis-carboxyalkylthiopyrazinen handelt es sich um Pyridazinderivate[123b]. Einige 2,3-Bis-alkylthio-pyrazine haben pestizide Wirkung[124].

2.2.3. 1,2-Dihydropyrazine aus 96a

Wie alle Azine sind Pyrazine am Stickstoff alkylierbar. In einigen Fällen konnten mit Trialkyloxoniumsalzen sogar Diquartärsalze erhalten werden[125]; diese werden allerdings leicht zu Radikalkationen reduziert und ähneln damit den Viologenen 76.
96a wird durch Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Methylenchlorid zum gelben Salz 97 alkyliert (56%). Die spektroskopischen Daten von 97 sind in Tabelle 15 angegeben.



97

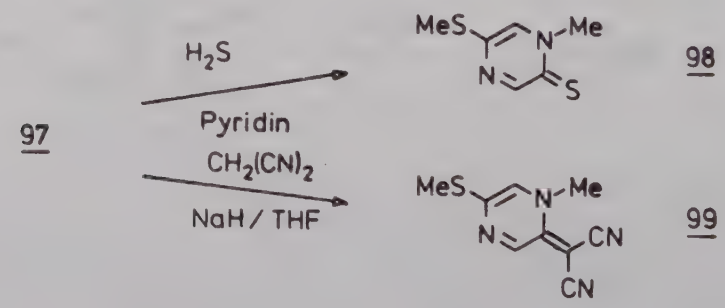
Tab. 15 Spektroskopische Daten von 97

^{1}H-NMR(CD_3CN) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
2,55(s,3H, SCH_3) 2,78(s,3H, SCH_3) 3,92(s,3H, NCH_3) 8,21(s,1H, H-3) 8,73(s,1H, H-6)	1428 1050	407(3,96) 288(4,33) 222(3,48)

Das längstwellige Maximum im Elektronenspektrum von 97 ist gegenüber dem von 96a um 57 nm bathochrom verschoben. Beim 2-Dimethylaminopyrazin beträgt die Rotverschiebung durch Alkylierung 47 nm[126].

Diquartärsalze von 96a konnten auch bei Verwendung eines Überschußes des Alkylierungsmittels oder Zusammenschmelzen der Komponenten[127] nicht erhalten werden.

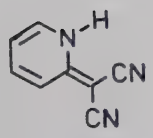
Durch Thiolyse von 97 mit Schwefelwasserstoff in Pyridin wird das Pyrazinthion 98 gebildet; die Kondensation von 97 mit Malononitril führt zum 2-Dicyanomethylen-1,2-dihydropyrazin 99 (vgl. die Umsetzung von 1-Alkyl-2-methylthio-pyridiniumsalzen mit Malononitril[128]). Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen 53%. 98 bildet ockerfarbene Nädelchen, 99 fällt in Form dunkeloranger Spieße an (spektroskopische Daten s. Tabelle 16).



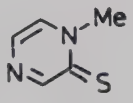
Tab. 16 Spektroskopische Daten von 98 und 99

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
98	2,52(s,3H, SCH_3) 3,84(s,3H, NCH_3) 7,40(s,1H, H-6) 8,73(s,1H, H-3)	3030 1580 1480 1135	422(3,73) 310(4,28)
99	2,50(s,3H, SCH_3) 3,94(s,3H, NCH_3) 7,02(s,1H, H-6) 8,67(s,1H, H-3)	3010 2195 2170 1551	448(3,87) 322(4,34)

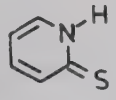
Das IR-Spektrum von 99 zeigt intensive Nitrilbanden bei 2195 und 2170 cm^{-1}; im vergleichbaren Pyridin 100[33] finden sie sich bei 2200 und 2170 cm^{-1}. Die starke CS-Bande von 98 erscheint bei 1135 cm^{-1}, die von 101[129] bei 1146 cm^{-1}. Das Absorptionsmaximum von 99 liegt bei größerer Wellenlänge als das von 98 ($\Delta\lambda_{max}$ = 26 nm). Das entspricht Literaturbefunden in der Pyridinreihe: das längstwellige Maximum im Spektrum von 100 ist gegenüber dem des Thiopyridons 102[130] um 33 nm bathochrom verschoben.



100



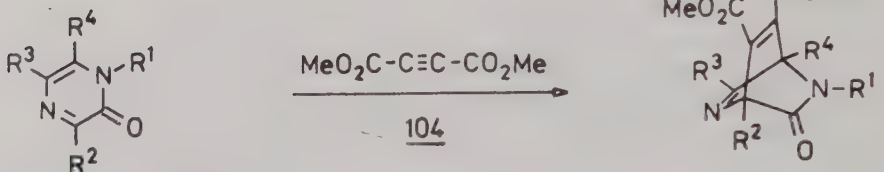
101



102

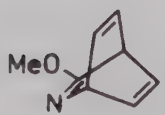
2.2.4. Cycloadditionen mit 98 und 99

2-Azabutadiene, insbesondere die elektronenreichen Vertreter, sind wertvolle Zwischenprodukte bei der Synthese von Azolen und Pyridinen[42,45]. Die Pyrazinone 103 reagieren als cyclische 2-Azabutadiene mit Dienophilen wie Acetylendicarbonsäuremethylester (104) zu den bicyclischen Derivaten 105[131].

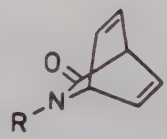


103 104 105

Diese weisen eine strukturelle Verwandtschaft mit den von A. Schmidt hergestellten 2-Aza-barrelenen 106a und 106b[131c] auf, die formal antibicycloaromatisch sind.

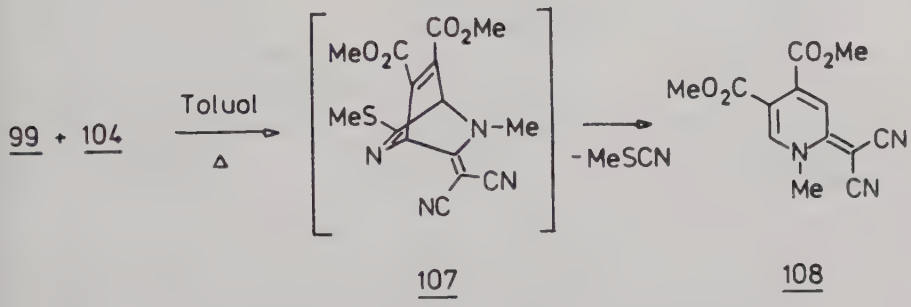


106a



106b

Setzt man das 2-Dicyanomethylen-1,2-dihydropyrazin 99 mit 104 in siedendem Toluol um (in Chloroform erfolgt keine Reaktion), so kann der Bicyclus 107 allerdings nicht gefaßt werden. Er spaltet unter den Reaktionsbedingungen offenbar Methylthiocyanat ab und man isoliert in einer Ausbeute von 54% den gelben Dihydropyridindicarbonsäureester 108 (spektroskopische Daten s. Tabelle 17).

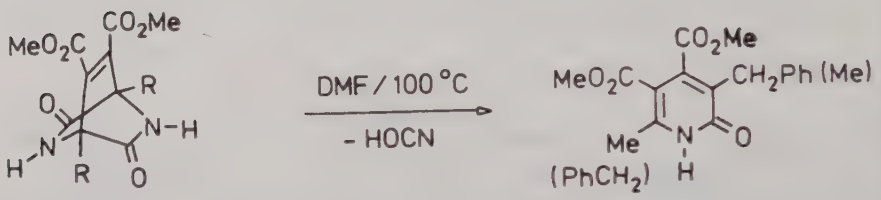


107 108

Tab. 17 Spektroskopische Daten von 108

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
3,82(s,3H, OCH_3)	2205	391(3,98)s
3,89(s,3H, OCH_3)	2195	342(4,37)
4,07(s,3H, NCH_3)	1739	
7,27(s,1H, H-3)	1722	
7,93(s,1H, H-6)	1643	
	1555	

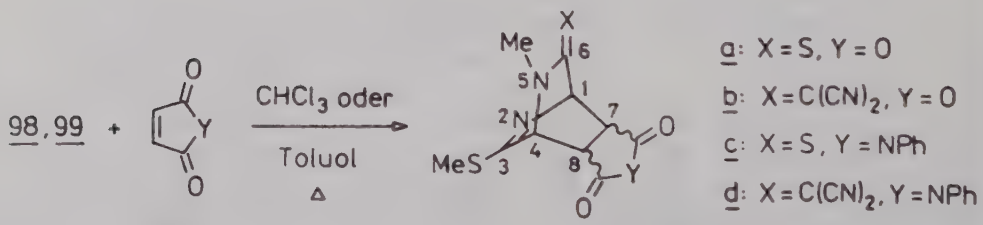
Derartige Retro-Diels-Alder-Reaktionen von 2,5-Diazabicyclo(2.2.2.)-octadienen sind bekannt; so spaltet 105a beim Erhitzen auf 100°C in Dimethylformamid Cyansäure ab und es entstehen die isomeren Pyridone 109a,b[131].



105a

109a,b

Die Umsetzung von 98 bzw. 99 mit den Maleinsäurederivaten 110a,b (in Chloroform oder Toluol) liefert die bicyclischen Derivate 111a-d in Ausbeuten zwischen 39 und 50% (spektroskopische Daten s. Tabelle 18).



110a: Y = O
b: Y = NPh

111

a: X = S, Y = O
b: X = C(CN)2, Y = O
c: X = S, Y = NPh
d: X = C(CN)2, Y = NPh

Tab. 18 Spektroskopische Daten von 111a-d

Verb.	IR(KBr) $\nu(cm^{-1})$	^{1}H-NMR(DMF-d_7) δ(ppm)	UV-Vis λ_{max}(nm(lgε))
111a	1865 1782 1566 1503	2,41(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 3,49(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 3,82(dd,1H,J=8,5/3Hz,H-8) 4,37(dd,1H,J=8,5/4Hz,H-7) 5,55(d,1H,J=4Hz,H-1) 5,61(d,1H,J=3Hz,H-4)	362(2,11) 284(4,15) 251(4,10) (CH_3CN)
111b	2215 2200 1868 1758 1591	2,41(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 3,63(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 4,04(dd,1H,J=8,5/3Hz,H-8) 4,38(dd,1H,J=8,5/4Hz,H-7) 5,35(d,1H,J=4Hz,H-1) 5,69(d,1H,J=3Hz,H-4)	298(4,30) 253(4,09) (CH_3CN)
111c	1780 1715 1568 1503	2,41(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 3,48(m_c,4H,N$\underline{CH_3}$/H-8) 4,00(dd,1H,J=8/4Hz,H-7) 5,46(d,1H,J=4Hz,H-1) 5,66(d,1H,J=2,5Hz,H-4) 7,14 } (m_c,5H,Phenyl-H) 7,42 }	336(2,69) 285(4,18) (DMF)
111d	2205 2190 1783 1718 1590	zu schwer löslich	299(4,32) (DMF)

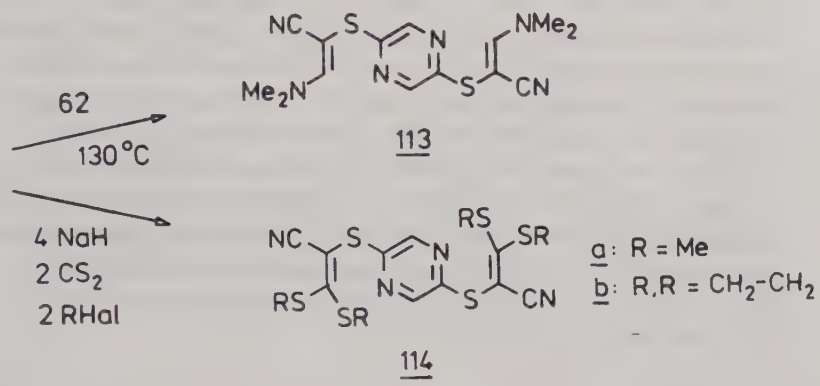
Die IR-Spektren von 111a-d weisen jeweils zwei Banden im Carbonylbereich auf, wobei die Absorption bei kleineren Wellenzahlen, wie für die Spektren cyclischer Anhydride und Imide typisch[132], wesentlich intensiver ist. In den ^{1}H-NMR-Spektren der Addukte 111a-c (von 111d konnte aufgrund seiner Schwerlöslichkeit kein Spektrum erhalten werden) erscheinen die Signale der Protonen H-7 und H-8 als asymmetrische Dubletts von Dubletts, da sie sowohl mit den Brückenkopfprotonen H-1 (^3J = 2,5 bzw. 3,0 Hz) bzw. H-4 (^3J = 4,0 Hz) als auch miteinander (^3J = 8,0 bzw. 8,5 Hz) koppeln. Von den N-Methyl- und Methylthioprotonen wird in allen Spektren jeweils nur ein Signal gefunden, es liegt also immer nur ein Isomeres vor. Die Entscheidung darüber, ob 111a-d als endo- oder exo-Cycloaddukte vorliegen, kann anhand der spektroskopischen Daten nicht getroffen werden. Zumeist entstehen jedoch aus Cyclohexadienen[133], Pyridonen[134] und Thiopyridonen[135] mit Maleinsäurederivaten die endo-Produkte.

Umsetzungen von 1,2-Dihydropyrazinen mit Maleinsäurederivaten waren nicht bekannt. 111a-d sind die ersten 2,5-Diaza-bicyclo(2.2.2.)-octene, die Alkylthio- bzw. Thioxogruppen enthalten. Einige 2,5-Diaza-bicyclo(2.2.2.)-octane sind von pharmakologischem Interesse als Bronchodilatoren[136] und Anthelminthika[137].

2.3. Kondensation von 96c mit C-1-Bausteinen

Wie schon erwähnt (s. 1.1.1. und 1.1.3.4.), lassen sich methylenaktive Verbindungen mit C-1-Bausteinen wie Schwefelkohlenstoff oder Dimethylformamiddiethylacetal zu Ketenmercaptalen bzw. Enamiden kondensieren. Das Pyrazin 96c enthält zwei methylenaktive Zentren, es sollte also zweifach nach diesem Schema reagieren können. Erhitzt man 96c mit dem Amidacetal 62 drei Stunden lang auf 130°C, so entsteht in 41% Ausbeute das Bisenamin 113. Durch Umsetzung von 96c mit Natriumhydrid, Schwefelkohlenstoff und

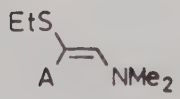
Methyliodid bzw. 1,2-Dibromethan sind die Ketenmercaptale 114a,b zugänglich (62 bzw. 48%). Die spektroskopischen Daten von 113 und 114a,b sind in Tabelle 19 angegeben.



Tab. 19 Spektroskopische Daten von 113 und 114a,b

Verb.	^{1}H-NMR δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
113	3,22(s,12H,N$\underline{CH}_3$) 6,97(s,2H,$\underline{CH}$) 8,39(s,2H,arom.H) ($CDCl_3$)	2175 1616	348(3,98) 288(4,57)
114a	2,57(s,6H,S$\underline{CH}_3$) 2,68(s,6H,S$\underline{CH}_3$) 8,62(s,2H,arom.H) (DMSO-d_6)	2215 1488	336(4,35) 274(4,24)
114b	3,97(m_c,8H,S$\underline{CH}_2$) 8,72(s,2H,arom.H) (DMF-d_7)	2185 1480	345(4,29)s 315(4,46) 269(4,34) (DMF)

Wie beim Übergang von nicht konjugierten zu konjugierten Nitrilen üblich[138], ist die Nitrilbande in den IR-Spektren von 113 und 114a,b gegenüber der von 96a zu kleineren Wellenzahlen verschoben ($\Delta\nu$ = 35-65 cm^{-1}). Die C=C-Bande erscheint im Spektrum von 113 bei 1616 cm^{-1} und liegt in den Spektren der Ketenmercaptale 114a,b, wie für diese Substanzklasse typisch[139], unterhalb von 1500 cm^{-1}. Sie kann allerdings aufgrund der ebenfalls in diesem Bereich liegenden Banden des Pyrazingerüsts nicht genau zugeordnet werden.
Es sind lediglich zwei Beispiele für die Kondensation einer alkylthiosubstituierten Methylengruppe mit Amidacatalen beschrieben[140]: Bredereck und Mitarbeiter erhielten aus Ethylthioacetonitril bzw. Ethylthioessigsäureethylester die Olefine 115.



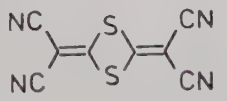
A = CN, CO_2Et

115

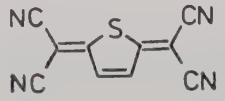
2.4. Versuche zur Synthese elektronenarmer Diazachinodimethane

2.4.1. Allgemeines und Syntheseplanung

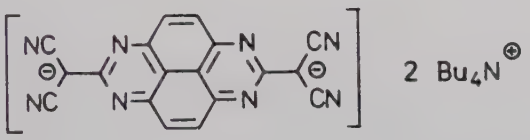
Unter dem Aspekt der Suche nach neuen Acceptoren für leitfähige organische Donor-Acceptor-Komplexe wurden in den letzten Jahren einige Heterocyclen synthetisiert, die eine strukturelle Verwandtschaft mit dem Tetracyanochinodimethan (TCNQ, 6) aufweisen. Als Beispiele seien das Desaurin 116[141], das Dihydrothiophen 117[142] und das Tetraazapyren 118[143] genannt. Azaanaloge des TCNQs sind, wie schon einleitend erwähnt, nicht bekannt.



116

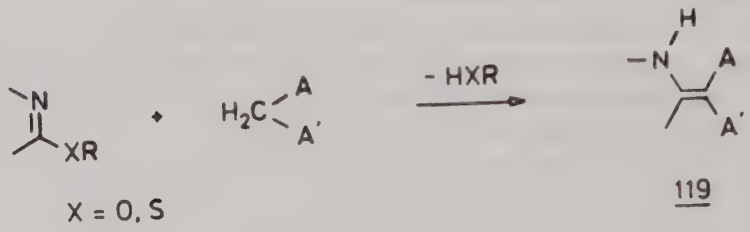


117



118

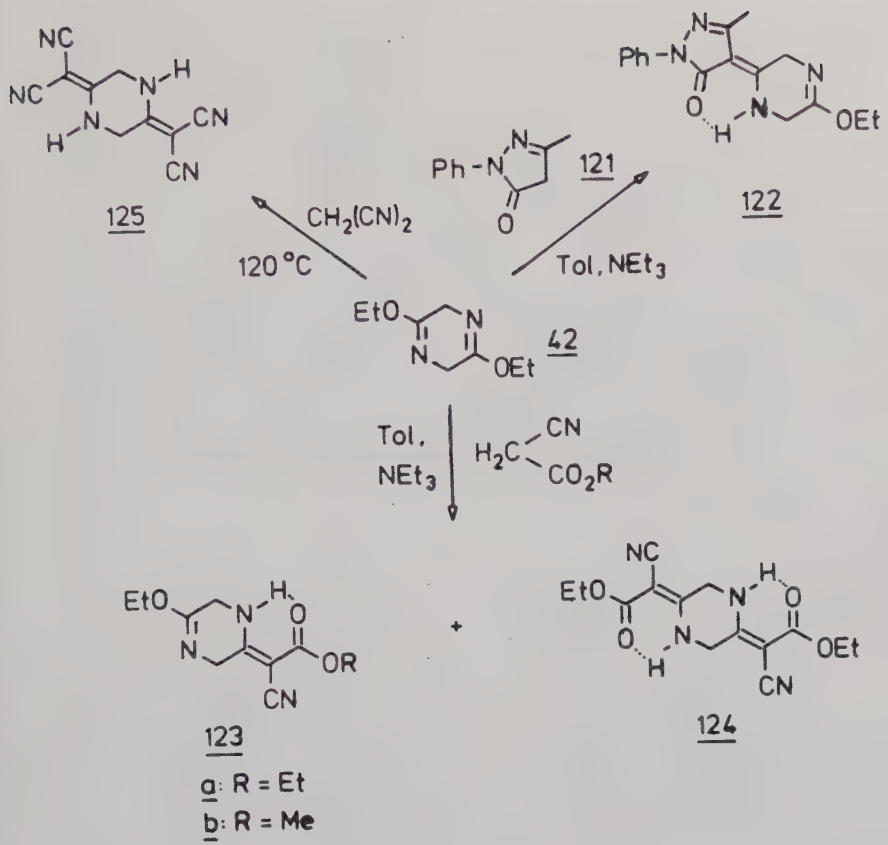
Lactimether lassen sich mit methylenaktiven Verbindungen zu Olefinen des Typs 119 kondensieren[144]. Aus dem Dihydropyrazin 42 sollten auf diesem Weg 2,5-Bis-methylen-piperazine entstehen, deren Dehydrierung nach dem Vorbild der Oxidation von 1,4-Bis-dicyanomethylen-cyclohexan zu TCNQ[5] einen Zugang zu elektronenarmen 2,5-Diazachinodimethanen böte.



119

2.4.2. Kondensation von 42 mit CH-aciden Verbindungen

Durch Erhitzen von 42 mit den Cyanessigsäureestern 120a,b bzw. dem Pyrazolon 121 in Toluol unter Zusatz von Triethylamin werden die farblosen Kondensationsprodukte 122-124 in Ausbeuten zwischen 11 und 63% erhalten. Besonders einfach verläuft die Umsetzung von 42 mit Malononitril: Durch Zusammenschmelzen der Komponenten bei 120°C entsteht unter Abdestillieren des gebildeten Ethanols das Tetracyanderivat 125 in nahezu quantitativer Ausbeute. In seiner Schwerlöslichkeit ähnelt 125 dem verwandten Diketopiperazin 41. Die spektroskopischen Daten von 122-125 sind in Tabelle 20 angegeben.



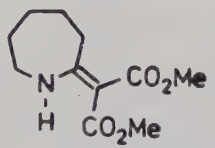
Tab. 20 Spektroskopische Daten von 122-125

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis λ_{max}(nm(lgε))
122	1,29(t,3H,J=7Hz,$CH_2\underline{CH_3}$) 2,36(s,3H,$\underline{CH_3}$) 3,95(m_c,2H,3-$\underline{CH_2}$) 4,16(q,2H,J=7Hz,$\underline{CH_2}CH_3$) 4,72(t,2H,J=3Hz,6-$\underline{CH_2}$) 7,23/8,00($2m_c$,5H,Phenyl-H) 11,53(br,1H,$\underline{NH}$)	3360 1715 1636	334(3,75)s 293(4,29) (CH_2Cl_2)

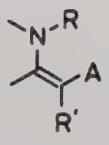
123a	1,28(t,6H,J=7Hz,$CH_2\underline{CH_3}$) 3,83(m_c,2H,3-$\underline{CH_2}$) 4,17(q,2H,J=7Hz,$\underline{CH_2}CH_3$) 4,19(q,2H,J=7Hz,$\underline{CH_2}CH_3$) 4,55(t,2H,J=3Hz,6-$\underline{CH_2}$) 10,11(br,1H,$\underline{NH}$)	3225 3170 2208 1706 1668 1615	282(4,33) (MeOH)
123b	1,22(t,3H,J=7Hz,$CH_2\underline{CH_3}$) 3,69(s,3H,$O\underline{CH_3}$) 3,92(m_c,2H,3-$\underline{CH_2}$) 4,15(q,2H,J=7Hz,$\underline{CH_2}CH_3$) 4,45(t,2H,J=3Hz,6-$\underline{CH_2}$) 10,05(br,1H,$\underline{NH}$) (DMSO-d_6)	3230 3180 2208 1707 1680 1608	285(4,30) (CH_2Cl_2)
124	1,20(t,6H,J=7Hz,$CH_2\underline{CH_3}$) 4,11(q,4H,J=7Hz,$\underline{CH_2}CH_3$) 4,41(d,4H,J=2Hz,$N\underline{CH_2}$) 9,93(br,2H,$\underline{NH}$) (DMSO-d_6)	3240 3160 2195 1673 1608	296(4,58) (DMF)
125	4,25(s,br,4H,$\underline{CH_2}$) 9,87(br,2H,$\underline{NH}$) (DMSO-d_6)	3250 3160 2220 2200 1620	289(4,56) (MeOH)

In den ^{1}H-NMR-Spektren der Monokondensationsprodukte 122 und 123a,b treten bei den Signalen der Ringmethylenprotonen Fernkopplungen von ^5J = 3 Hz auf. Kopplungskonstanten in dieser Größe werden auch in den Spektren vergleichbarer Pyrimidinderivate beobachtet[145]. Die Formulierung von 122-124 als Z-Isomere wird durch die ^{1}H-NMR- und IR-Spektren gestützt.

So findet man für das NH-Proton in den ^{1}H-NMR-Spektren von 123 und 124 ein breites Signal zwischen 9,93 und 10,11 ppm. Solche Werte für das NH-Signal werden auch in den Spektren von Z-2-Alkylamino-1-cyano-acrylsäureestern beobachtet[146]. Die Lage der Carbonylbande in den IR-Spektren von 123a,b und 124 (ν_{CO} = 1668-1680 cm^{-1}) entspricht Literaturwerten in den Spektren von 2-Amino-acrylsäureestern[147]. Ungeklärt ist hingegen das Auftreten von jeweils zwei NH-Banden in den IR-Spektren von 123a,b und 124. Da die spektroskopischen Daten andere Strukturen ausschließen und, wie erläutert, für das Vorliegen von E/Z-Isomeren kein Hinweis existiert, handelt es sich möglicherweise um ein Assoziationsphänomen. Auch im IR-Spektrum von 126[148] werden zwei NH-Banden gefunden; eine Erklärung wird von den Autoren nicht gegeben.



126



A = CN, CO_2R

R = H, Alk

R' = A, H

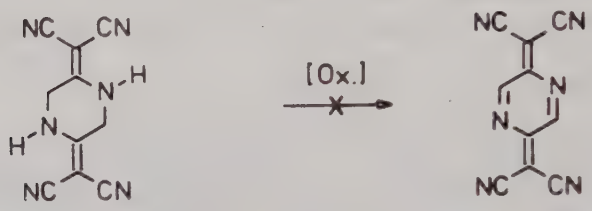
127

Cyclische Enamine der allgemeinen Struktur 127 wurden auch durch Kondensation von methylenaktiven Verbindungen mit Lactamacetalen[149] und durch die Sulfidkontraktionsmethode[148] hergestellt.

2.4.3. Versuche zur Dehydrierung von 125

Alle Oxidationsversuche wurden, da 124 nur in sehr geringer Ausbeute (11%) erhältlich ist, mit dem Tetracyanderivat 125 durchgeführt. Die Verwendung der verschiedenen Oxidationsmittel (DDQ[150],

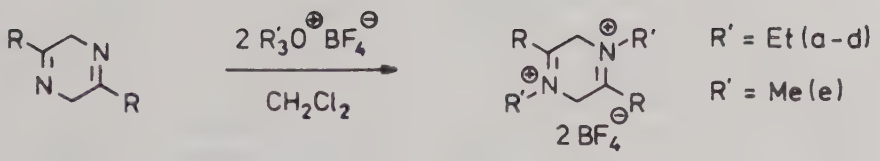
Bleitetraacetat[151], Mangandioxid[152], Selendioxid[5], tert.-Butylhypochlorit[153], N-Brom-succinimid[154]) brachte jedoch keinen Erfolg. Es trat entweder keine Reaktion oder Zersetzung ein. Das "Diaza-TCNQ" 128 ist auf diesem oxidativen Weg also nicht zugänglich. Das ist umso bedauerlicher, als 125 ausgehend vom käuflichen Diketopiperazin (41) über zwei Stufen in sehr guter Gesamtausbeute (74%) als einfaches Praktikumspräparat hergestellt werden kann. Weitere Versuche, 125 zu oxidieren, erscheinen in diesem Lichte dennoch als lohnend.



125 128

2.5. Synthese der Bisiminiumsalze 129a-e und ihre Umsetzung mit Nucleophilen

(Thio)Imidsäureester und Amidine sind am Iminstickstoff alkylierbar; es entstehen Alkoxy- bzw. Alkylmercaptoiminiumsalze oder Amidiniumsalze[155]. Auch die Dihydropyrazine 42, 45a,b und 95a,b lassen sich mit Trialkyloxoniumsalzen bei Raumtemperatur in durchwegs guten Ausbeuten in die farblosen, hygroskopischen Dikationensalze 129a-e überführen (spektroskopische Daten s. Tabelle 21).



42: R = OEt
45a: R = SMe
45b: R = SEt
95a: R = pyrrolidino
95b: R = piperidino

129a: R = OEt
b: R = SMe
c: R = pyrrolidino
d: R = piperidino
e: R = SEt

Tab. 21 Spektroskopische Daten von 129a-e

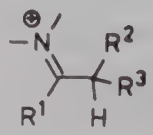
Verb.	^{1}H-NMR(CD_3CN) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
129a	1,29(t,6H,J=7Hz,$NCH_2\underline{CH_3}$) 1,49(t,6H,J=7Hz,$OCH_2\underline{CH_3}$) 3,76(q,4H,J=7Hz,$N\underline{CH_2}CH_3$) 4,67(q,4H,J=7Hz,$O\underline{CH_2}CH_3$) 4,94(s,4H,$\underline{CH_2}$)	1663 1080	230(4,27)
129b	1,41(t,6H,J=7Hz,$CH_2\underline{CH_3}$) 2,86(s,6H,$S\underline{CH_3}$) 3,97(q,4H,J=7Hz,$\underline{CH_2}CH_3$) 5,02(s,4H,$\underline{CH_2}$)	1635 1080	264(4,36) (CF_3CO_2H)
129c	1,32(t,6H,J=7Hz,$NCH_2\underline{CH_3}$) 2,00(m_c,8H,$NCH_2\underline{CH_2}$) 3,78(m_c,12H,$N\underline{CH_2}CH_{2/3}$) 4,37(s,4H,$\underline{CH_2}$)	1660 1060	230(4,34)

129d	1,35(t,6H,J=7Hz,$NCH_2\underline{CH_3}$) 1,74(m_c,12H,$NCH_2\underline{CH_2}\underline{CH_2}$) 3,58($m_c$,12H,$N\underline{CH_2}CH_{2/3}$) 4,38(s,4H,$\underline{CH_2}$)	1648 1080	243(4,27)
129e	1,46(t,6H,J=7Hz,$SCH_2\underline{CH_3}$) 3,43(q,4H,J=7Hz,$S\underline{CH_2}CH_3$ 3,56(s,6H,$N\underline{CH_3}$) 5,09(s,4H,$\underline{CH_2}$)	1645 1080	266(4,39) (CF_3CO_2H)

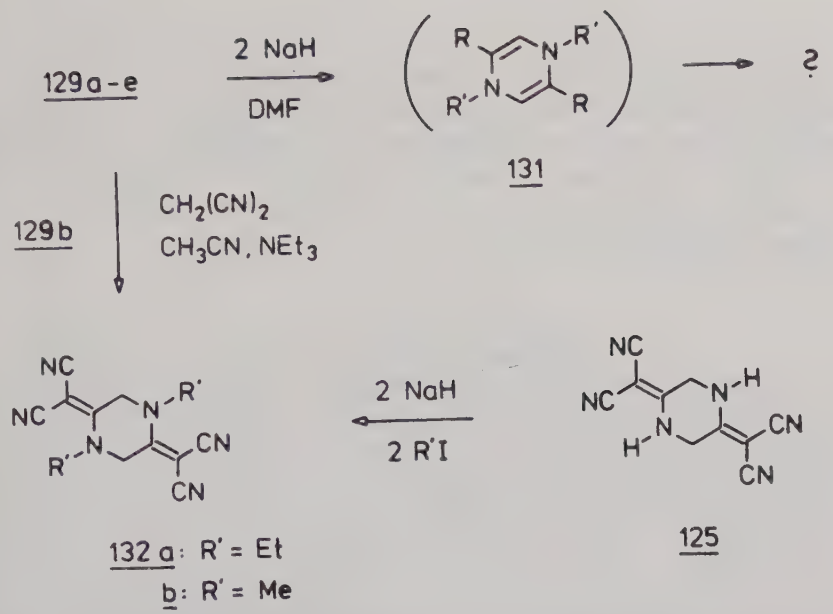
Die IR-Spektren der Dikationsalze 129a-e weisen starke Iminiumbanden zwischen 1635 und 1663 cm^{-1} auf. In den ^{1}H-NMR-Spektren sind die Signale der Ringmethylenprotonen gegenüber denjenigen in den Spektren der Dihydropyrazine 42, 45a,b und 95a,b durch die benachbarten positiven Ladungen um durchschnittlich 0,70 ppm zu tiefem Feld verschoben.

Iminiumsalze der allgemeinen Struktur 130 können in α-Stellung deprotoniert werden; es entstehen Keten-O,N-[156], -S,N-acetale[157] bzw. Ketenaminale[158]. In der phenylogen Reihe wurde diese Reaktion bei der Synthese von Orthochinodimethanen[29], Chinonmethiden[159] und Chinonmethidiminen[160] ausgenutzt.

Die Deprotonierung der Dikationensalze 129a-e böte einen einfachen Zugang zur Klasse der formal antiaromatischen 1,4-Dihydropyrazine[49]. Setzt man 129a-e mit zwei Äquivalenten Natriumhydrid in Dimethylformamid bei -15°C um, so entweicht quantitativ die für eine doppelte Deprotonierung berechnete Menge Wasserstoff. Aus den entstandenen komplexen Reaktionsgemischen konnte jedoch in keinem Fall ein Produkt isoliert werden. Die elektronenreichen 1,4-Dihydropyrazine 131 sind offenbar sehr reaktiv und gehen rasch Folgereaktionen ein.



130



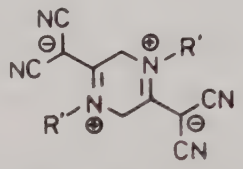
132 a: R' = Et
b: R' = Me

Mit Malononitril läßt sich 129b zum Piperazinderivat 132a kondensieren (15%). In besserer Ausbeute (31%) erhält man 132a durch Alkylierung von 125 mit Natriumhydrid/Ethyliodid. Die Methylierung von 125 mit Natriumhydrid/Methyliodid zu 132b verläuft mit 58% Ausbeute (spektroskopische Daten von 132a,b s. Tabelle 22).

Tab. 22 Spektroskopische Daten von 132a,b

Verb.	^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
132a	1,22(t,6H,J=7Hz,$NCH_2\underline{CH_3}$) 3,82(q,4H,J=7Hz,$N\underline{CH_2}CH_3$) 4,42(s,4H,$\underline{CH_2}$)	2210 2185 1610	292(4,61)
132b	3,40(s,6H,$N\underline{CH_3}$) 4,39(s,4H,$\underline{CH_2}$)	2210 2190 1633	293(4,60)

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 132a,b sind die Signale der Ringmethylenprotonen relativ zu denen im Spektrum von 125 (s. Tabelle 20) zu tiefem Feld verschoben ($\Delta\delta$ = 0,17 bzw. 0,14 ppm). Die Nitrilbanden in den IR-Spektren von 132a,b liegen um 10 cm^{-1} tiefer als diejenigen im Spektrum von 125. Die dipolare Grenzstruktur 132' hat demzufolge in den Verbindungen 132a,b ein größeres Gewicht als in 125.



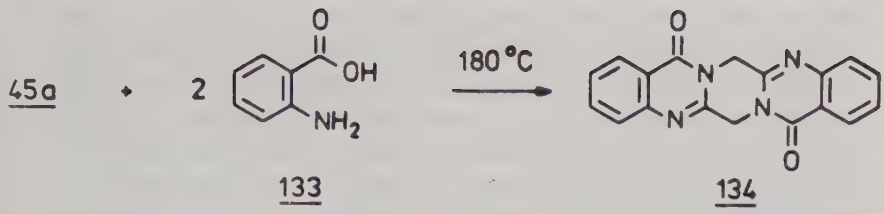
132'

Einige mit 132 strukturverwandte 1,4-Bis-dicyanomethylenpiperazine zeigen parasitizide Wirkung[161].

2.6. Herstellung kondensierter Ringsysteme aus 42 und 45a

2.6.1. Reaktion mit Anthranilsäure

Die Synthese von 4-Chinazolonen aus Anthranilsäure (133) und (Thio)Amiden ist seit langem bekannt[162] (Niementowski-Reaktion). Auch Lactimether wurden als aktivierte Amide in dieser Heterocyclensynthese erfolgreich eingesetzt[163]. Erhitzt man das Dihydropyrazin 45a mit 133 auf 180°C, so entweicht Methylmercaptan und man isoliert das schwerlösliche Kondensationsprodukt 134 in Form blaßockerfarbener Plättchen (Ausbeute 54%). Das Dihydropyrazin 42 reagiert mit 133 bereits bei 120°C, die Ausbeute an 134 ist allerdings geringer (40%) und schlecht reproduzierbar (spektroskopische Daten von 134 s. Tabelle 23).



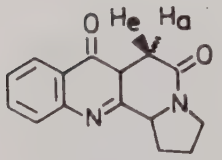
133 134

Tab. 23 Spektroskopische Daten von 134 und 138

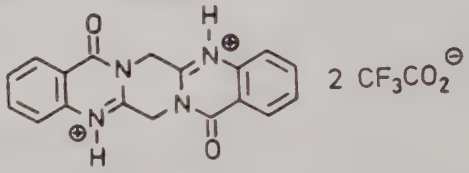
Verb.	^{1}H-NMR δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(DMF) λ_{max}(nm(lgε))
134	5,30(s,4H,$\underline{CH_2}$) 7,75/8,18(2m$_c$,8H,arom.H) (DMSO-d$_6$) 6,20(s,4H,$\underline{CH_2}$) 8,00/8,50(2m$_c$,8H,arom.H) (CF_3CO_2H)	3030 1675 1613	317(3,85) 305(3,93) 279(4,31)
138	6,24(s,4H,$\underline{CH_2}$) 8,13(m$_c$,12H,arom.H) 9,15(s,2H,$\underline{NH}$) (CF_3CO_2H)	3045 1690 1620	375(qual.) 358 329 314 301 279

Das IR-Spektrum von 124 zeigt zwei starke Banden bei 1675 und 1613 cm^{-1}, die der CO- und CN-Schwingung zuzuordnen sind. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (in Dimethylsulfoxid) ist die tiefe Lage des Signals der Methylenprotonen bei 5,30 ppm bemerkenswert. Sie ist eine Folge des Anisotropieeffekts der Carbonylgruppe, was der Vergleich mit 135[164] zeigt. Auch im Spektrum von 135 erscheint das Signal des Protons H_e bei 5,30 ppm, während H_a im normalen

Bereich (4,08 ppm) absorbiert, da es nicht im Anisotropiekegel der Carbonylgruppe liegt. Die konformelle Mobilität von 134 (im Gegensatz zu 135) wird durch die Äquivalenz der vier Methylenprotonen im Spektrum von 134 angezeigt. Mißt man das Spektrum von 134 in Trifluoressigsäure, so findet man das Signal der Methylenprotonen bei 6,20 ppm; es ist gegenüber dem von 134 in Dimethylsulfoxid um 0,90 ppm zu tiefem Feld verschoben. In Trifluoressigsäure liegt demzufolge das Dikationsalz 136 vor.

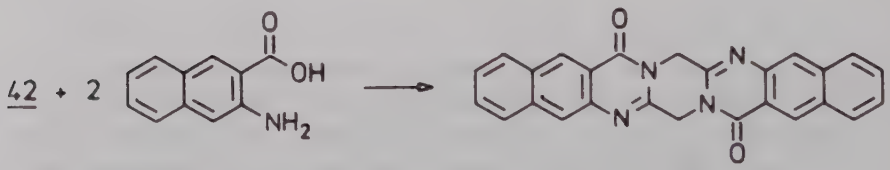


135



136

Nach demselben Verfahren wie 134 (Zusammenschmelzen der Komponenten bei 150°C) ist aus 42 und 3-Amino-2-naphtoesäure (137) auch 138 als blaßgraues Kristallpulver in 41% Ausbeute zugänglich. Da 138 nicht umkristallisiert werden konnte, weicht der gefundene Kohlenstoffwert vom berechneten um 1,42% ab.



137 138

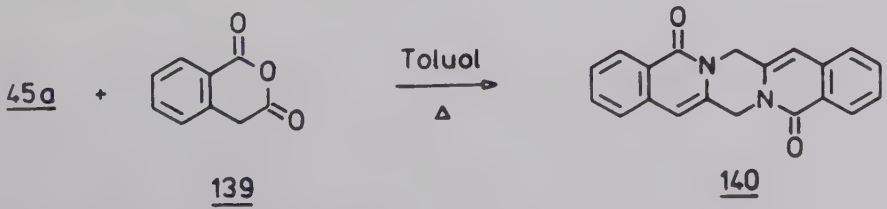
Die IR-spektroskopischen Daten von 138 (s. Tabelle 23) ähneln denen von 134. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum von 138 konnte lediglich in Trifluoressigsäure aufgenommen werden; wie die Lage des Signals der Methylenprotonen bei 6,24 ppm zeigt, liegt auch hier ein Dikationsalz analog 136 vor.
Das 4-Chinazolon-Gerüst findet sich in einigen Alkaloiden[165], die zum Teil Antimalariawirkung aufweisen[166] und im Methaqualon[167], das als Hypnotikum (Revonal^R) im Handel ist.

2.6.2. Reaktion mit 2-Benzopyran-1,3-dion (139)

Homophtalsäureanhydrid (139) reagiert mit Schiff'schen Basen oder Imidsäurederivaten zu 3,4-Dihydroisochinolonen[168,169] bzw. Isochinolonen[170,171]. Über die Umsetzung von 139 mit Thioimidsäureestern ist nichts bekannt.
Erhitzt man 139 mit dem Dihydropyrazin 45a in Toluol, so wird das Kondensationsprodukt 140 in Form farbloser Plättchen gebildet (Ausbeute 9%, spektroskopische Daten s. Tabelle 24).

Tab. 24 Spektroskopische Daten von 140

IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(DMF) λ_{max}(nm(lgε))
3055	342(3,92)s
3015	328(4,06)
1663	294(4,40)
1628	285(4,34)s
1610	



139 140

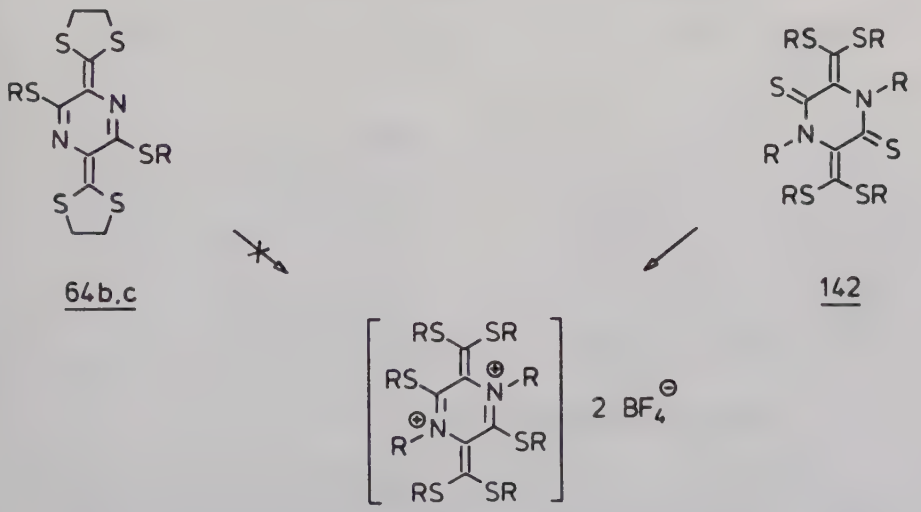
Die Strukturzuordnung stützt sich auf das IR-Spektrum von 140 (ein ^{1}H-NMR-Spektrum konnte aufgrund der Schwerlöslichkeit von 140 nicht erhalten werden). Man findet in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von Isochinolonen[171] drei intensive Banden im Doppelbindungsbereich bei 1663 (CO), 1628 (CN) und 1610 cm^{-1} (CC). Hinsichtlich Schwerlöslichkeit und thermischer Stabilität (Schmp. > 300°C) ähnelt 140 dem voranstehend beschriebenen 134 (s. 2.6.1.). Das in 140 enthaltene System des Pyrazino(1,2b:4,5b´)-diisochinolins ist neuartig.

3. Synthese und Reaktionen der 2,5-Diazachinodimethan-diylium-Salze 151a,b

3.1. Syntheseplanung

Die 2,5-Diazachinodimethane 64 enthalten das Strukturelement der Lactimether und sollten somit (vgl. 2.5.) zu Dikationsalzen alkyliert werden können (s. Schema VI). Da aber Alkylierungsversuche an 64 lediglich zu Zersetzungen führten, wurde nach einem anderen Zugang zu den Dikationsalzen 141 gesucht.

Schema VI

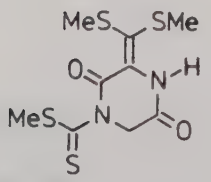


64b,c

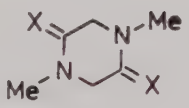
142

141

Alkylmercapto-iminiumsalze sind durch Alkylierung sowohl aus Thioimidsäureestern als auch aus Thioamiden zugänglich[155]. Deshalb bieten sich die Bis-thiolactame 142 alternativ zu 64 für die Synthese der Salze 141 an. Als Modell für die Herstellung der Verbindungen 142 kann die von japanischen Autoren[172] mitgeteilte Umsetzung von Diketopiperazin (41) mit Schwefelkohlenstoff und Methyliodid zum Ketenmercaptal 143 dienen. Da das N-Acetyl-Derivat von 41 mit Aldehyden an beiden Methylengruppen kondensiert werden kann[173], erscheint die analoge Kondensation von 144b mit zwei Äquivalenten Schwefelkohlenstoff zu 142 als aussichtsreich.



143



a: X = O
b: X = S

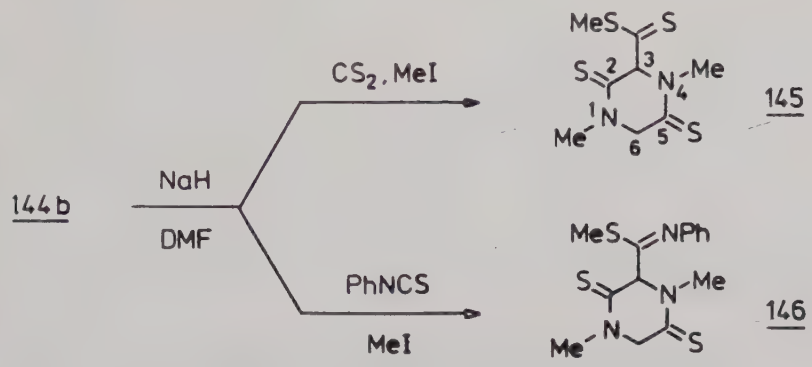
144

3.2. Synthese von 151a,b

3.2.1. Orientierende Versuche

1,4-Dimethyl-2,5-piperazindithion (144b) ist (ohne Ausbuteangabe) durch Schwefelung von 144a ("Sarkosinanhydrid") mit Phophorpentasulfid in Xylol hergestellt worden[174]. Auch diese schwer reproduzierbare Synthese kann durch Verwendung von "Lawesson-Reagens" (43) (s. 1.1.2.) in Pyridin verbessert werden (85%). Mit Natriumhydrid in Dimethylformamid wird

144b deprotoniert; Umsetzung des Natriumsalzes mit Schwefelkohlenstoff bzw. Phenylisothiocyanat (zur Reaktion von Enthiolaten vgl. Lit.[175]) liefert nach Aufarbeitung mit Methyliodid die blaßgelben, kristallinen Addukte 145 und 146 (Ausbeute 8 bzw. 20%); (spektroskopische Daten s. Tabelle 25).



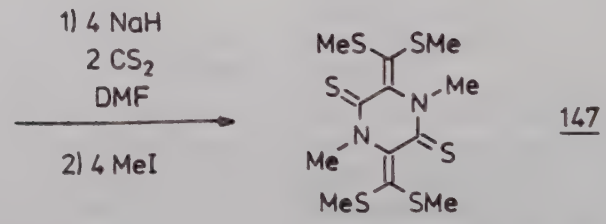
Tab. 25 Spektroskopische Daten von 145 und 146

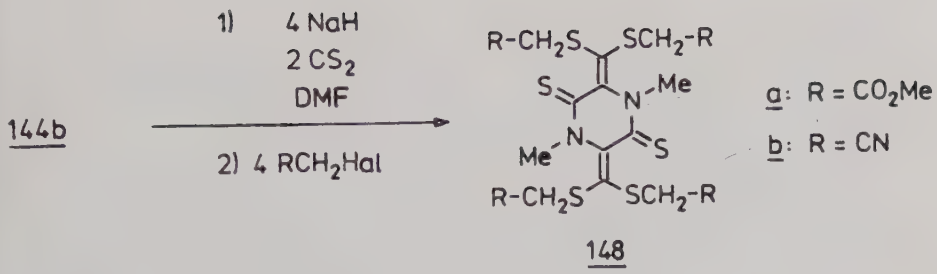
Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
145	2,69(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 3,33(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 3,40(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 4,60/4,92(2H,AB-System, J=19Hz,6-$\underline{CH_2}$) 5,88(s,1H,H-3)	1546 1523 1130	314(4,09) 268(4,35)
146	2,52(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 3,30(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 3,40(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 4,67(s,2H,6-$\underline{CH_2}$) 5,72(s,1H,H-3)	3040 1620 1598 1543 1110	288(4,35) 259(4,25)

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 145, 146 liegen die Signale der Methinprotonen H-3 bei 5,88 bzw. 5,72 ppm. Sie sind durch die Heterocarbonylsubstituenten gegenüber dem Signal der Methylenprotonen von 144b um 1,25 bzw. 1,09 ppm zu tiefem Feld verschoben. Das Signal der Methylenprotonen H-6 erscheint im Spektrum von 145 als AB-System (^2J = 19 Hz). Geminale Kopplungskonstanten in dieser Größe (18 - 21 Hz) werden auch in den Spektren einiger 3-Alkyl-2,5-piperazindithione gefunden[176]. Die längstwelligen Maxima in den Elektronenspektren von 145, 146 liegen bei 314 bzw. 288 nm; die blaßgelbe Farbe dieser Verbindungen rührt von den Ausläufern der Banden bis 420 bzw. 395 nm her.
145, 146 sind die ersten 2,5-Piperazindithione, die in 3-Stellung andere als Alkylreste tragen; von diesen sind einige als Vulkanisationsbeschleuniger von Interesse[177].

3.2.2. Synthese von Ketenmercaptalen aus 144b

Durch Umsetzung von 144b mit vier Äquivalenten Natriumhydrid, zwei Äquivalenten Schwefelkohlenstoff und vier Äquivalenten Methyliodid erhält man das Ketenmercaptal 147 in 59% Ausbeute. Werden Bromessigsäuremethylester bzw. Chloracetonitril als Alkylierungsmittel eingesetzt, so entstehen die Ketenmercaptale 148a,b. Diese bilden orange Nädelchen; 147 fällt in Form prächtiger dunkeloranger Rhomben an (spektroskopische Daten s. Tabelle 26).



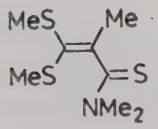


148

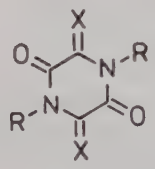
Tab. 26 Spektroskopische Daten von 147 und 148a,b

Verb.	^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
147	2,28(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,35(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 3,43(s,6H,N$\underline{CH_3}$)	1445 1420 1118	445(3,87) 355(4,23) 300(4,21) 247(4,18) (CH_2Cl_2)
148a	3,61(s,10H,N$\underline{CH_3}$S$\underline{CH_2}$) 3,71/3,73(2s,16H,O$\underline{CH_3}$,S$\underline{CH_2}$) ($CDCl_3$)	1740 1455 1430 1120	448(3,74) 348(4,25) 295(4,10) 245(4,15)
148b	3,57(s,6H,N$\underline{CH_3}$) 3,97(s,4H,S$\underline{CH_2}$) 4,10(s,4H,S$\underline{CH_2}$)	2245 1455 1428 1120	456(3,68) 349(4,31) 293(4,05) 248(4,21)

In den IR-Spektren von 147 und 148a,b erscheinen die CC-Doppelbindungsbanden zwischen 1445 und 1455 cm^{-1}, die CS-Banden liegen zwischen 1118 und 1120 cm^{-1}. Die Elektronenspektren der drei Ketenmercaptale sind sich sehr ähnlich; man findet die intensivsten Maxima im Bereich von 348 bis 355 nm ($lg\varepsilon$ = 4,23 - 4,31). die längstwelligen Maxima mit deutlich geringerer Intensität ($lg\varepsilon$ = 3,68 - 3,87) liegen zwischen 445 und 456 nm. Letztere sind den verbotenen n-π^*-Übergängen zuzuordnen[178].
Für die Synthese von Ketenmercaptalen aus N,N-disubstituierten Thioamiden ist bisher nur ein Beispiel beschrieben worden: Eine[179] russische Arbeitsgruppe erhielt aus N,N-Dimethyl-thiopropionsäureamid das Acrylsäureamid 149. Die Ketenmercaptale 147, 148 sind mit den Diketopiperazinderivaten 150 verwandt; Thioxoanaloga von 150 waren bislang unbekannt.



149

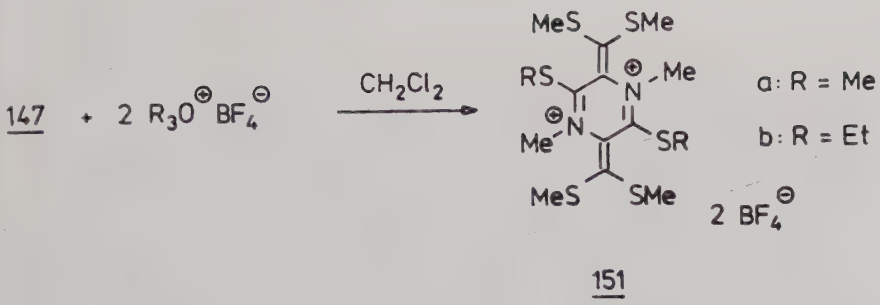


R = H, Me
X = CH_2 [180]
X = CHSMe [181]
X = CHAr, NAr [182]

150

3.2.3. Alkylierung von 147 zu 151a,b

147 setzt sich mit Trialkyloxoniumsalzen in Methylenchlorid mit 90 bzw. 78% Ausbeute zu den orangen Dikationsalzen 151a,b um (spektroskopische Daten s. Tabelle 27).

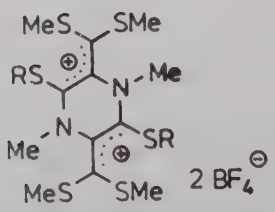


151

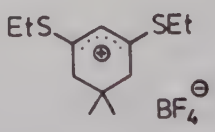
Tab. 27 Spektroskopische Daten von 151a,b

Verb.	^{1}H-NMR(CD_3CN) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lg(ε))
151a	2,63(s,12H,SCH_3) 2,91(s,6H,SCH_3) 3,73(s,6H,NCH_3)	1493 1080	447(4,21) 399(4,09)s 305(4,15) 276(4,06)s 242(4,02)
151b	1,42(t,6H,SCH_2CH_3) 2,63(s,12H,SCH_3) 3,45(q,4H,SCH_2CH_3) 3,76(s,6H,NCH_3)	1491 1080	449(4,20) 398(4,08)s 305(4,16) 277(4,07)s 242(4,02)

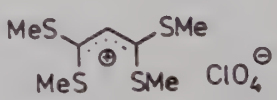
Die ^{1}H-NMR-Spektren der Salze 151a,b weisen für die Protonen der vier exomethylenischen Methylthiogruppen nur ein Signal bei 2,63 ppm auf. Die Signale der Alkylthioprotonen in 2,5-Stellung liegen bei 2,91 ppm(151a, Singulett) bzw. 3,45 ppm (151b, Quartett). Diese Werte sind den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Signale (2,86 bzw. 3,43 ppm) in den Spektren der Alkylthioiminiumsalze 129b,e (s. 2.5.) sehr ähnlich.
Sind nun 151a,b eher als 2,5-Diazachinodimethan-diyliumsalze oder eher als Bis-Allylkationsalze (152) anzusehen? Diese Frage läßt sich anhand der Elektronenspektren beantworten. Die längstwelligen Maxima in den Spektren der Dikationsalze liegen bei 447 bzw. 449 nm und sind damit deutlich bathochrom gegenüber denjenigen in den Spektren der Cyaninsalze 153[183] (407 nm) und 154[184] (414 nm) verschoben. 152 enthält pro Allylkationeinheit drei Alkylthiogruppen und eine Aminogruppe. Da Allylkationen mit Alkylthiogruppen bekanntlich[183,185] längerwellig absorbieren als solche mit Aminogruppen, ist die Rotverschiebung beim Übergang von 154 zu 152 auf der Basis des isolierten Cyaninchromophors nicht zu erklären. Legt man für die Dikationsalze dagegen die chinoide Struktur 151 zugrunde, so bietet sich der Vergleich mit den längstwelligen Maxima der Chinodimethane 64a-c an (438 - 469 nm, s. Tabelle 7) und die gute Übereinstimmung der längstwelligen Maxima von 151 und 64 unterstützt die Formulierung von 151a,b als 2,5-Diazachinodimethan-diyliumsalze.



152



153



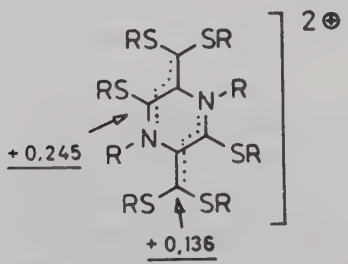
154

3.3. Reaktionen von 151a,b mit Nucleophilen

3.3.1. Allgemeines

Die Dikationensalze 151a,b besitzen, wie schon einleitend erwähnt, zwei elektrophile Zentren. Nach dem Allopolarisierungsprinzip[48] werden solche ambifunktionellen Ionen von Nucleophilen in kinetisch kontrollierten Reaktionen bevorzugt am Zentrum der größeren Ladungsdichte angegriffen. Wie eine HMO-Rechnung[186] ergibt, ist in 141 die positive Partialladung am Iminiumkohlenstoff größer als am Exomethylen-C-Atom (s. Abbildung 4). Diese Ladungsverteilung läßt für die Reaktionen der Salze 151a,b mit Nucleophilen überwiegend den Angriff am Iminiumkohlenstoff erwarten und untermauert darüberhinaus die chinoide Struktur dieser Salze (vgl. 3.2.3.).

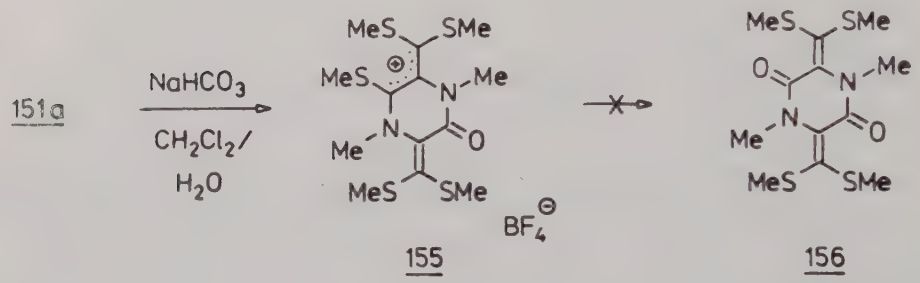
Abbildung 4 π-Ladungsdichten in 2,5-Diazachinodimethan-diyliumsalzen 141



141

3.3.2. Hydrolyse von 151a

Durch alkalische Hydrolyse von Alkylmercapto-iminiumsalzen erhält man Amide[155]. Die unter milden Bedingungen (Natriumhydrogencarbonat im Zweiphasensystem Methylenchlorid/Wasser) durchgeführte Hydrolyse von 151a führt allerdings nicht zu einer Neutralverbindung, sondern es entsteht in 43% Ausbeute das gelbe Salz 155 (spektroskopische Daten s. Tabelle 28).



Tab. 28 Spektroskopische Daten von 155

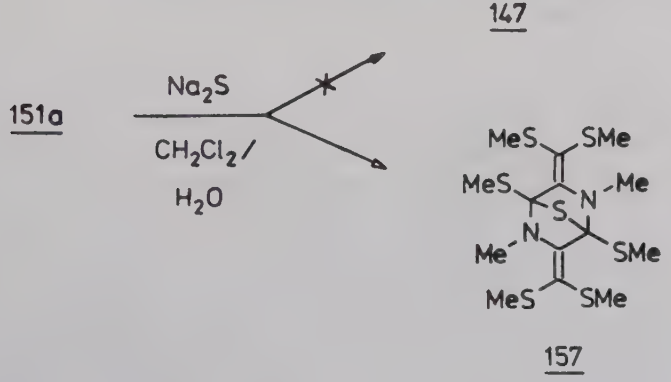
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis-(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
2,50(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,53(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,94(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 3,22(s,3H,CON$\underline{CH_3}$) 3,87(s,3H,N$\underline{CH_3}$)	1678 1503 1080	391(4,18) 292(4,07) 235(3,92)

Das IR-Spektrum von 155 beweist den nucleophilen Angriff am Iminiumkohlenstoff: Man findet eine intensive Carbonylbande bei 1678 cm^{-1}, die in dem für 6-Ring-Lactame typischen Bereich[187] liegt. Durch die Lactamfunktion ist in 155 der chinoide Chromophor von 151a gestört. Dies kommt deutlich im Elektronenspektrum von 155 zum Ausdruck: Das längstwellige Maximum bei 391 nm ist gegenüber dem von 151a um 56 nm hypsochrom verschoben und liegt in dem für Alkylthiocyaninsalze (s. 3.2.3.) typischen Bereich. Versuche, 155 zu 156 (dem Oxoanalogon von 147) zu hydrolysieren, führten offenbar unter Spaltung des Ringsystems zu Zersetzungsreaktionen.

3.3.3. Umsetzung von 151a mit Schwefelnucleophilen

3.3.3.1. Umsetzung mit Natriumsulfid

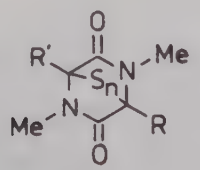
Im Gegensatz zur voranstehend beschriebenen Hydrolyse ergibt die Umsetzung von 151a mit Natriumsulfid in Methylenchlorid/Wasser überraschenderweise nicht das Ketenmercaptal 147, sondern in 57% Ausbeute das Episulfid 157 in Form farbloser Nädelchen (spektroskopische Daten s. Tabelle 29).



Tab. 29 Spektroskopische Daten von 157

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
2,17(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,19(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,30(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,82(s,6H,N$\underline{CH_3}$)	1563	349(4,12)

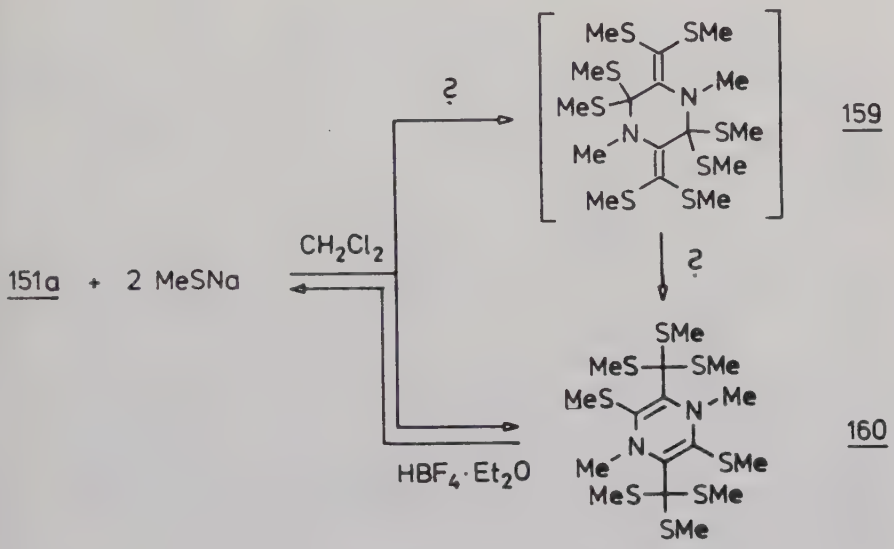
Das IR-Spektrum von 157 ist, wie für eine symmetrische Verbindung zu erwarten, relativ bandenarm. Die CC-Bindung gibt sich durch eine mittelstarke Bande bei 1563 cm^{-1} zu erkennen. Auch das ^{1}H-NMR-Spektrum belegt die symmetrische Struktur 157: Man findet für die sechs Methylthiogruppen lediglich drei Signale bei 2,17, 2,19 und 2,30 ppm mit einer relativen Intensität von 1:1:1. Eine Zuordnung dieser Signale ist allerdings aufgrund ihrer sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen nicht möglich. 157 ist strukturell mit der Klasse der gut untersuchten 3,6-Epithio-2,5-piperazindione 158[180, 188, 189] verwandt. Mit n = 2 ist dieses bicyclische Gerüst Bestandteil zahlreicher Naturstoffe, die, wie etwa Sporidesmin[190], Chaetocin[191] oder Gliotoxin, dessen Totalsynthese 1981 Kishi und Mitarbeitern gelang[192], starke antibiotische Wirkungen zeigen.



158

3.3.3.2. Umsetzung mit Natriummethylmercaptid

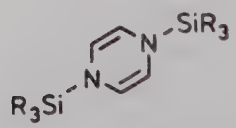
Die Umsetzung von Iminiumsalzen mit Alkalialkoholaten oder -mercaptiden führt zur Bildung von Orthoamiden bzw. Orthocarbonsäurederivaten[155]. Läßt man 151a mit zwei Äquivalenten Natriummethylmercaptid[193] in Methylenchlorid reagieren, so wird das 1,4-Dihydropyrazin 160 in Form blaßgelber Kristalle (66%) erhalten (spektroskopische Daten s. Tabelle 30).



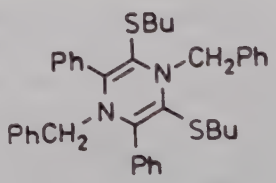
Tab. 30 Spektroskopische Daten von 160

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
2,10(s,18H,S$\underline{CH_3}$) 2,33(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 3,03(s,6H,N$\underline{CH_3}$)	1536	299(3,85)

Das Isomere 159 kann durch die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten eindeutig ausgeschlossen werden: Man findet für die Methylthioprotonen nur zwei Signale bei 2,10 und 2,33 ppm mit einer relativen Intensität von 3:1. Wäre 159 entstanden, so wären für die entsprechenden Protonen drei Signale mit einem Integrationsverhältnis von 2:1:1 zu erwarten. Das längstwellige Maximum im Elektronenspektrum von 160 liegt bei 299 nm, die blaßgelbe Farbe rührt vom Ausläufer dieser Bande bis 405 nm her.
160 ist das einzige Beispiel einer Umsetzung von 151a, in der das Produkt der Reaktion an den exomethylenischen C-Atomen isoliert werden konnte. Möglicherweise wird, legt man den Verlauf der Umsetzung mit Natriumsulfid zugrunde, durch Angriff an den Iminium-C-Atomen zunächst 159 gebildet, welches sich anschließend zu 160 umlagert. Beweise für diesen Verlauf liegen allerdings nicht vor. Durch Zugabe von etherischer Tetrafluoroborsäure zu 160 in Methylenchlorid wird 151a zurückgebildet (77%).
1,4-Dihydropyrazine (Übersicht vgl. Lit.[49]) sind formal 8π- Antiaromaten. Sie sind allerdings in der Regel nicht planar, sondern liegen, wie durch Röntgenstrukturanalysen gezeigt werden konnte[194], in abgewinkelter Form vor ("Bootkonformation"). Damit ist eine cyclische Konjugation der 8π- Elektronen verhindert oder zumindest stark eingeschränkt. Eine Ausnahme stellen die N-Silylderivate 161 dar; hier konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch eine solche cyclische Konjugation nachgewiesen werden[195]. Spektroskopische Belege für eine Antiaromatizität von 160 liegen nicht vor. 160 ist nach 162[196] das zweite donorsubstituierte 1,4-Dihydropyrazin.



161

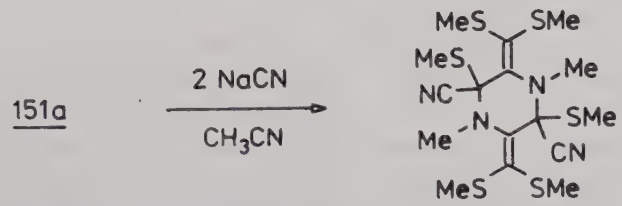


162

3.3.4. Reaktion von 151a,b mit C-Nucleophilen

3.3.4.1. Umsetzung mit Natriumcyanid

Die Umsetzung von Iminiumsalzen mit Alkalicyaniden führt zur Addition des Nucleophils, es entstehen Nitrile[197]. Das Bisiminiumsalz 151a reagiert mit Natriumcyanid in Acetonitril zum farblosen Additionsprodukt 163 (29%, spektroskopische Daten s. Tabelle 31).



163

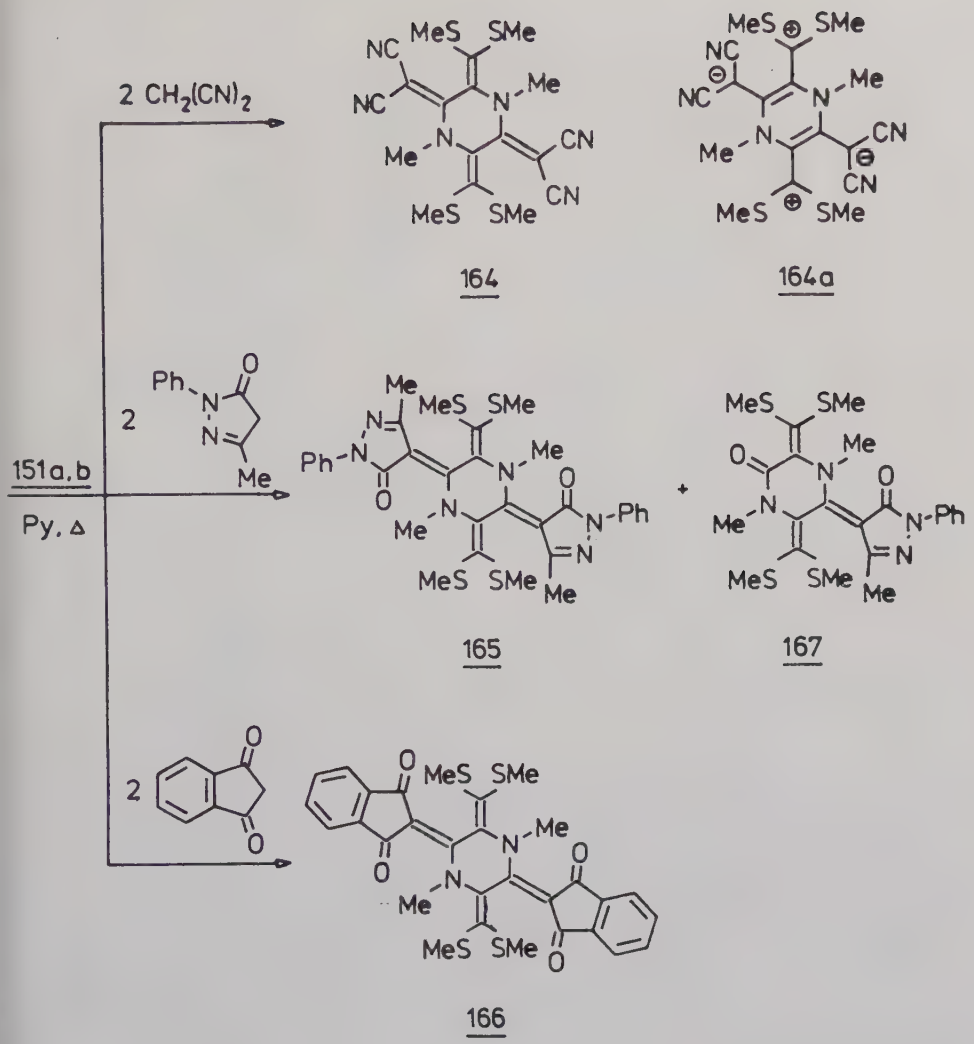
Tab. 31 Spektroskopische Daten von 163

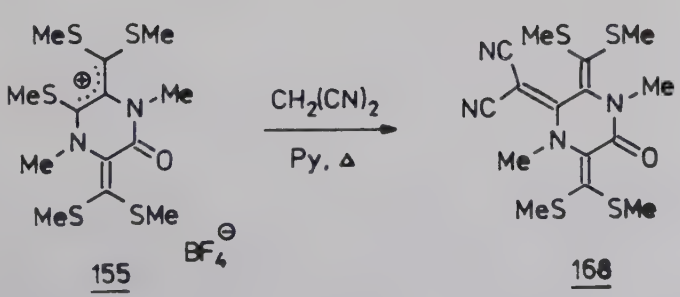
^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_3CN) λ_{max}(nm(lgε))
2,26(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,32(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,36(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 3,05(s,6H,N$\underline{CH_3}$)	1538	325(4,12) 268(3,95)

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 163 weist drei Signale der Methylthioprotonen zwischen 2,26 und 2,36 ppm mit einer relativen Intensität von 1:1:1 auf; aufgrund dieses engen Bereiches ist hier eine genaue Zuordnung nicht zu treffen.
Im IR-Spektrum von 163 liegt die CC-Doppelbindungsbande bei 1538 cm^{-1}. Bemerkenswert ist das Fehlen einer Cyanbande. In der Literatur findet sich allerdings der Hinweis, daß die Cyanbande von wechselnder Intensität sein kann und bei symmetrischen Verbindungen gelegentlich auch gar nicht beobachtet wird[198].

3.3.4.2. Umsetzung mit methylenaktiven Verbindungen, Synthese von Merocyaninen

Die Umsetzung donorsubstituierter Allylkationsalze mit CH-aciden Verbindungen führt zu Merocyaninen[39,40,199]. Ausgehend von den Dikationsalzen 151a,b sollte nach diesem Vorbild eine zweifache Kondensation gelingen. Erhitzt man 151a oder 151b mit der CH-aciden Komponente im Verhältnis 1:2 in Pyridin kurz zum Sieden, so entstehen unter Abspaltung von Methyl- bzw. Ethylmercaptan die Merocyanine 164 (gelbe Nadeln, Ausbeute 85%), 165 (rotes Pulver, 38%) und 166 (orange Nädelchen, 12%). Da 164-166 sowohl aus 151a als auch aus 151b entstehen, ist der Angriff der Nucleophile an den Iminiumkohlenstoffen beider Salze gesichert. Bei der Umsetzung mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon konnte als Nebenprodukt das durch Hydrolyse bei der wässrigen Aufarbeitung entstandene Merocyanin 167 (orange Plättchen, 12%) isoliert werden. Das mit 164 verwandte Merocyanin 168 (gelbe Nadeln, 43%) entsteht durch Kondensation des Monokationsalzes 155 (s. 3.3.2.) mit Malononitril. Tabelle 32 enthält die spektroskopischen Daten von 164-168.


2 CH2(CN)2
164
164a
151a,b
Py, Δ
2
Ph
Me
165
167
166


CH2(CN)2
Py, Δ
155
168

Tab. 32 spektroskopische Daten von 164 - 168

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis λ_{max}(nm(lgε))
164	2,43(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,47(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 3,56(s,6H,N$\underline{CH_3}$)	2215 2200 1560	360(4,40) 274(4,30) 225(4,10) (CH_3CN) 361(4,39) 277(4,28) ($CHCl_3$)
165	2,19(s,6H,$\underline{CH_3}$) 2,33(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,51(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 3,78(s,6H,N$\underline{CH_3}$) 7,26 8,02 } (m_c,10H,Phenyl-H)	1650 1596 1543	475(4,15) 360(4,20) 263(4,58) (CH_3CN) 478(4,17) 422(4,18) 371(4,22) 265(4,55) ($CHCl_3$)
166	2,26(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 2,48(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 3,83(s,6H,N$\underline{CH_3}$) 7,67(m_c,8H,Phenyl-H)	1653 1598 1513	469(4,53) 424(4,38)s 246(4,62) ($CHCl_3$) 463(4,51) 418(4,35)s 242(4,60) (CH_3CN)

167	2,09(s,3H,$\underline{CH_3}$) 2,26(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 2,34(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 2,44(s,6H,S$\underline{CH_3}$) 3,35(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 3,66(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 7,22 8,01 } (m_c,5H,Phenyl-H)	1675 1647 1596 1538	480(3,89)s 380(4,17) 327(4,01)s 265(4,34) (CH_2Cl_2)
168	2,38/2,41(2s,9H,S$\underline{CH_3}$) 2,47(s,3H,S$\underline{CH_3}$) 3,22(s,3H,N$\underline{CH_3}$) 3,60(s,3H,N$\underline{CH_3}$)	2210 2195 1678 1535	365(4,26) 270(4,04) (CH_2Cl_2)

a) ^{1}H-NMR-Spektren von 164 - 168

Carbonylgruppen bewirken bei bestimmter räumlicher Anordnung infolge ihres Anisotropieeffekts eine Tieffeldverschiebung der Signale benachbarter Protonen (vgl. 2.6.). Damit ist es möglich zu entscheiden, ob die Merocyanine 165 und 167 als E- oder Z-Isomere vorliegen. Das Signal der N-Methyl-Protonen im Spektrum des Indandionderivats 166, in dem die N-Methylgruppe einer Carbonylgruppe benachbart sein muß, ist gegenüber demjenigen der N-Methyl-Protonen des Dicyanomethylen-Merocyanins 164 um 0,27 ppm zu tiefem Feld verschoben. Da eine vergleichbare Verschiebung ($\Delta\delta$ = 0,22 ppm) auch im Spektrum von 165 gefunden wird, liegt es nahe, 165 die abgebildete Z-Struktur zuzuordnen. Nach derselben Methode läßt sich auch die Z-Anordnung des Merocyanins 167 ableiten. In den Spektren der unsymmetrischen Vertreter 167 und 168 findet man zwei Signale, die von N-Methyl-Protonen herrühren. Aus dem Vergleich mit den Signalen in den Spektren der symmetrischen Merocyanine 164 und 165 kann das Signal bei jeweils höherem Feld der N-Methylgruppe der Lactameinheit zugeordnet werden.

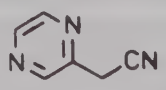
b) Elektronenspektren von 164 - 168

Die Elektronenspektren von 164 - 166 in Chloroform und Acetonitril zeigen eine geringe negative Solvatochromie ($\Delta\lambda_{max}$ = 1 - 6 nm). Der Anteil einer dipolaren Grenzstruktur wie 164a am elektronischen Grundzustand dieser doppelten Donor-Akzeptor-Butadiene[200] ist demzufolge gering. Das Spektrum des Merocyanins 167 ist bis auf die kleineren Extinktionskoeffizienten dem des verwandten 165 sehr ähnlich; dasselbe gilt auch für das $CO/C(CN)_2$-Paar 168 und 164.

4. Synthese von heterocyclisch substituierten Pyrazinen und "Push-Pull"-2,5-Diazachinodimethanen aus Pyrazinylacetonitril

4.1. Allgemeines

Das bei der Herstellung der Donor/Akzeptor/-(Aza)Chinodimethane 14' und 22,23 (s. Einleitung und Lit.[30,33]) angewendete Syntheseprinzip sollte nun auf die Synthese von "Push-Pull"-2,5-Diazachinodimethanen, einer bislang nicht beschriebenen Verbindungsklasse, übertragen werden. Ausgangsverbindung für die geplanten Umsetzungen ist das Pyrazinylacetonitril 169. Da es leicht in ein Natriumsalz übergeführt werden kann und dieses alkylierbar ist[201], bietet sich 169 außer für die Synthese von Chinodimethanen auch für Kondensationen mit C_1-Bausteinen wie Schwefelkohlenstoff oder Dimethylformamidderivaten (vgl. 2.3.) an. Die so entstandenen aktivierten Olefine sollten sich als C_3-Komponenten für die Synthese von Heterocyclen nutzen lassen.

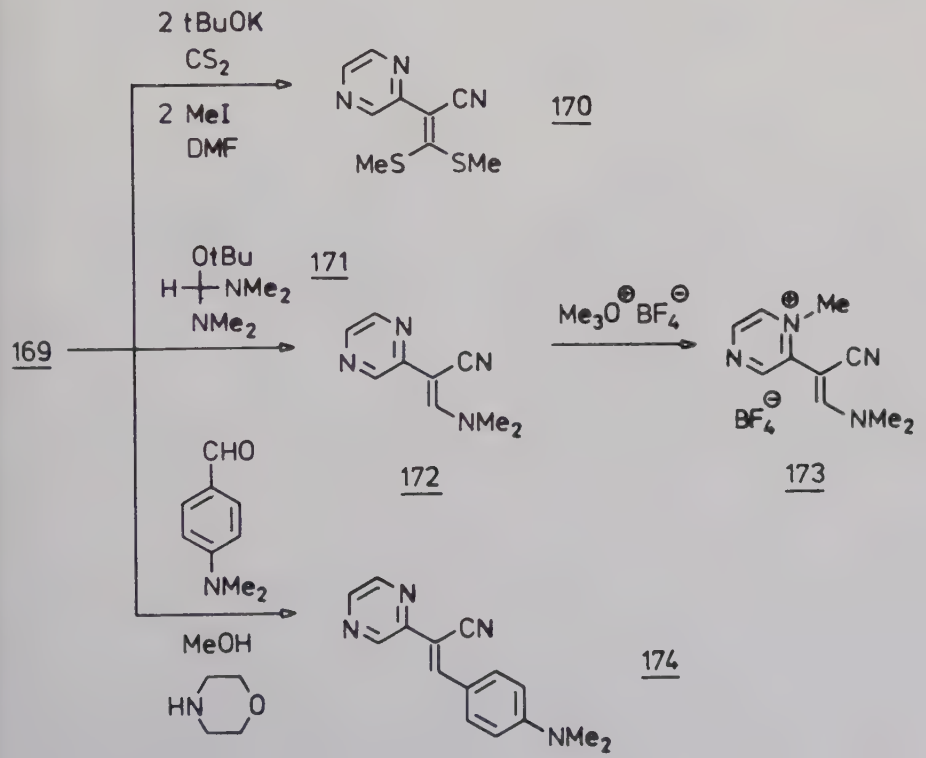


169

4.2. Synthese von Pyrazinyl-pyrimidinen und einem Pyrazolyl-pyrazin

4.2.1. Kondensation von 169 mit Schwefelkohlenstoff bzw. 171

Nach dem in Kapitel 2.3. beschriebenen Verfahren entsteht aus 169 das Ketenmercaptal 170 (blaßgelbe Nädelchen, Ausbeute 38%). Als Base wird hier anstelle von Natriumhydrid besser Kalium-tert.-butylalkoholat verwendet. Durch Erhitzen von 169 mit "Brederecks Reagens" (171) erhält man in 83% Ausbeute das Enamin 172 in Form helloranger Spieße. Mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wird 172 in das gelbe Salz 173 übergeführt (Ausbeute 86%). Das zu 172 phenyloge Derivat 174 entsteht aus 169 durch Erhitzen mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in Methanol unter Zusatz einer katalytischen Menge Morpholin (orange, verfilzte Nädelchen, Ausbeute 48%). Tabelle 33 enthält die spektroskopischen Daten von 170 und 172 - 174.



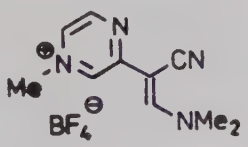
Tab. 33 Spektroskopische Daten von 170 und 172 - 174

Verb.	^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ(ppm)	IR(KBr) $\nu(cm^{-1})$	UV-vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
170	2,46(s,3H,SC$\underline{H}_3$) 2,67(s,3H,SC$\underline{H}_3$) 8,41(d,1H,J=2Hz,H-6) 8,55(d,1H,J=2Hz,H-5) 8,88(s,1H,H-3)	2190 1468	344(4,08) 294(3,86)
172	3,32(s,6H,NC$\underline{H}_3$) 7,96(s,1H,Vinyl-H) 8,18(m_c,2H,H-5,6) 8,65(s,1H,H-3)	2190 1623	362(4,17) 292(4,28) 265(3,91)
173	3,27/3,42(2s,6H,NC$\underline{H}_3$) 4,22(s,3H,NC$\underline{H}_3$) 8,03(m_c,1H) 8,18(s,1H,Vinyl-H) 8,32(s,1H,H-3) 8,83(m_c,1H) (CD_3CN)	2195 1638 1080	434(3,87) 320(4,47) (CH_3CN)
174	3,03(s,6H,NC$\underline{H}_3$) 6,58(d,2H,J=9Hz,Phen.H.) 7,90(d,2H,J=9Hz,Phen.H.) 8,20(s,1H,Vinyl-H) 8,43(m_c,2H,H-5,6) 8,87(m_c,1H,H-3)	2208 1618 1583 1533 1518	422(4,45) 262(4,11)

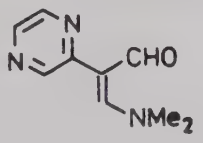
Die für 172 und 174 angegebene Z-Konfiguration wird durch die ^{1}H-NMR-Spektren belegt: Man findet die Signale der Vinylprotonen bei 7,96 bzw. 8,20 ppm; sie sind durch den Anisotropieeffekt des Pyrazinrings gegenüber den entsprechenden Signalen in den Spektren der Olefine 115[140] (s. 2.3.) um ca. 1,2 ppm zu tiefem Feld verschoben.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 174 zeigt das für p-disubstituierte Benzole typische[202] AA'XX'-Muster der Signale der aromatischen Protonen bei 6,58 und 7,90 ppm (J = 9 Hz). Das Signal der Dimethylaminoprotonen im Spektrum von 173 ist aufgespalten ($\Delta\delta$ = 0,15 ppm). Das ist als Folge der Rotationshinderung um die CN-Bindung zu erklären, da die Dimethylaminovinyl-Einheit mit dem Pyraziniumring in Konjugation steht und somit zur Stabilisierung der positiven Ladung beiträgt. Zugleich beweist dieser Effekt die Alkylierung an N-1, da eine solche Konjugation in 175 (Alkylierung an N-4) nicht auftreten könnte.

Ketenmercaptale, die den Pyrazinring enthalten, sind bisher nicht beschrieben worden. Die mit 172 verwandte Verbindung 176 entsteht durch Vilsmeyer-Formylierung von Methylpyrazin[203].



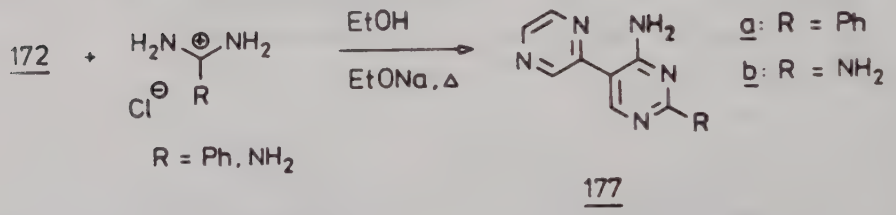
175

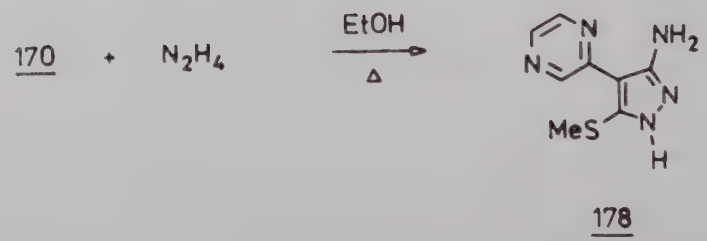


176

4.2.2. Synthese von Heterocyclen aus 170 und 172

Durch Umsetzung akzeptorsubstituierter Ketenmercaptale oder Enamine mit Amidinen bzw. Hydrazinen erhält man Pyrimidine bzw. Pyrrole[56,73]. Erhitzt man das Enamin 172 mit Benzamidinium- bzw. Guanidinium-chlorid in Ethanol in Gegenwart von Natriumethylat mehrere Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden, so entstehen die 5-Pyrazinyl-pyrimidine 177a (farblose Nadeln, Ausbeute 29%) und 177b (elfenbeinfarbene Schuppen, 56%). Durch Umsetzung des Ketenmercaptals 170 mit Hydrazinhydrat in siedendem Ethanol wird unter Abspaltung von Methylmercaptan in 42% Ausbeute das 2-Pyrazolyl-pyrazin 178 in Form blaßgrünlicher Plättchen gebildet. Tabelle 34 zeigt die spektroskopischen Daten von 177a,b und 178.

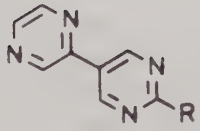




Tab. 34 Spektroskopische Daten von 177,178

Verb.	^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(DMF) λ_{max}(nm(lgε))
177a	7,51(m_c,3H,$\underline{NH_2}$,arom.H) 7,98-8,80(m_c,5H,Phenyl-H) 9,08(s,1H,arom.H) 9,37(s,1H,arom.H)	3285 3200 1623	298(4,25) 274(4,18)s
177b	6,45(br,2H,$\underline{NH_2}$) 7,75(br,2H,$\underline{NH_2}$) 8,50(m_c,3H,arom.H) 9,14(s,1H,arom.H)	3450 3340 3180 1665 1650 1618 1593	342(4,24) 316(4,13)s 270(4,08)
178	2,55(s,3H,$S\underline{CH_3}$) 6,52(br,1H,$\underline{NH}$) 8,26(m_c,1H,H-6) 8,48(m_c,1H,H-5) 9,03(s,1H,H-3) (DMF-d_7)	3350 3255 3175 1620 1585 1535 1510	338(3,83) 284(4,00) 229(4,10) (CH_3CN)

Die mit 177 verwandten Pyrazinyl-pyrimidine 179 sind aus dem Aldehyd 176 (s. 4.2.1.) hergestellt worden[203]. Einige Thiazolyl- und Imidazolyl-pyrazine zeigen tuberkulostatische Wirkung[204].



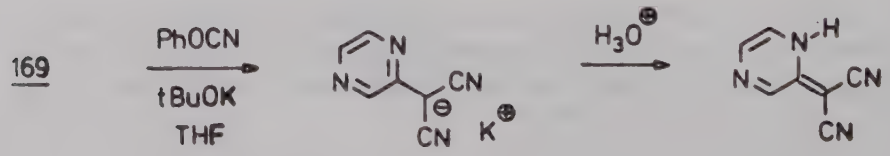
R = Ar, NH_2, SH

179

4.3. Synthese von "Push-Pull"-2,5-Diazachinodimethanen

4.3.1. Synthese von 2-Dicyanomethylen-1,2-dihydropyrazin (181)

Das Verfahren zur Herstellung von Pyridylmalononitrilen[33] aus Pyridinacetonitrilen kann auch bei der Synthese von 181 angewendet werden. Durch Umsetzung von Pyrazinylacetonitril (169) mit Phenylcyanat[205] (zur Cyanierung CH-acider Verbindungen s. Lit.[206]) und Kalium-tert.-butylalkoholat in Tetrahydrofuran entsteht das in diesem Solvens schwerlösliche Kaliumsalz 180 (Ausbeute 90%), das bei Behandlung mit wässriger Salzsäure in 181 übergeht (orange Nädelchen, Ausbeute bezogen auf 169 79%, spektroskopische Daten s. Tabelle 35).

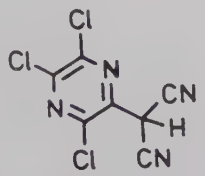


180 181

Tab. 35 Spektroskopische Daten von 180,181

Verb.	^{1}H-NMR(DMF-d_7) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})	UV-Vis(CH_2Cl_2) λ_{max}(nm(lgε))
180	—	2185 2150 1583	—
181	7,83(s,2H,H-5,6) 8,51(s,1H,H-3) 10,45(br,1H,NH)	3210 2215 2185 1618	412(3,81) 296(4,22)

Das IR-Spektrum des Kaliumsalzes 180 zeigt intensive Cyanbanden bei 2185 und 2150 cm^{-1} und ist damit dem des Phenylmalononitril-Anions (2190 und 2140 cm^{-1} [30]) sehr ähnlich. Im Spektrum von 181 liegen die Cyanbanden bei 2215 und 2185 cm^{-1}, die NH-Bande wird bei 3210 cm^{-1} gefunden.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 181 zeigt ein breites Signal bei 10,45 ppm, das bei Zugabe von Deuteriumoxid verschwindet und somit dem NH-Proton zuzuordnen ist. 181 liegt also überraschenderweise im Gegensatz zum aromatischen Trichlorderivat 182[207] als 1,2-Dihydropyrazin vor.

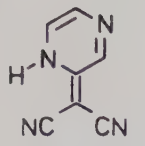


182

Im Verlauf dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung über die Synthese von 181 aus 2-Chlorpyrazin und Malononitril[208]; die dort nur unvollständig angegebenen spektroskopischen Daten stimmen mit den in der vorliegenden Arbeit gefundenen überein.

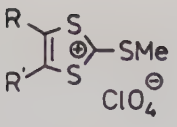
4.3.2. Push-Pull-2,5-Diazachinodimethane durch Kondensation von 181 mit Dithioliumsalzen

Erhitzt man das Dihydropyrazin 181 mit den Dithioliumsalzen 183a,b bzw. 184[209,210] in Pyridin kurz zum Sieden, so entstehen unter Abspaltung von Methylmercaptan die gesuchten 2,5-Diazachinodimethane 185a-c in Ausbeuten zwischen 30 und 53%. 185a bildet blaugrün schillernde Nädelchen, 185c feine Schuppen mit goldenem Oberflächenglanz. 185b fällt als lilafarbenes Kristallpulver an, das nicht umkristallisiert werden konnte; aus diesem Grund weicht der gefundene Kohlenstoffwert vom berechneten um 1,54% ab. Die Diazachinodimethane 185a-c sind thermisch stabil (Schmelzpunkte $> 360^{\circ}C$) und zeigen in Dimethylformamid-Lösung eine tiefblaue Farbe (spektroskopische Daten s. Tabelle 36).



181

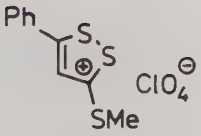
+



183

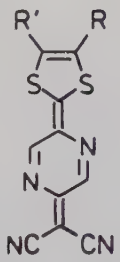
a: R = H, R' = Ph

b: R,R' =



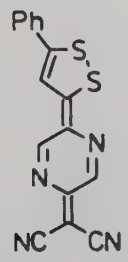
184

Py, Δ



185a: R = H, R' = Ph

185b: R,R' =



185c

Tab. 36a Spektroskopische Daten von 185a-c

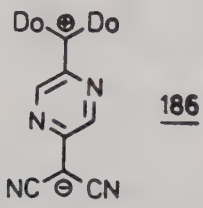
Verb.	^{1}H-NMR(CF_3CO_2H) δ(ppm)	IR(KBr) ν(cm^{-1})
185a	7,68(s,5H,Phenyl-H) 8,70(m_c,2H,arom.H) 8,86(s,1H,SCH)	2195 2170 1553
185b	8,03(m_c,2H,Phenyl-H) 8,45(m_c,2H,Phenyl-H) 8,83(m_c,2H,arom.H)	2200 2175 1553
185c	7,87(m_c,5H,Phenyl-H) 8,86(m_c,2H,arom.H) 9,02(s,1H,Vinyl-H)	2200 2175 1563 1522

Tab. 36b UV-Vis-Daten von 185a-c

185a	632(4,90) 585(4,81) 548(4,43) 355(3,38) 316(3,63) 275(4,02) ($CHCl_3$)	612(4,75) 583(4,67) 370(3,49) 323(4,00) (DMF)	493(4,70) 385(3,76)s (CF_3CO_2H)
185b	622 575 537 ($CHCl_3$,qual.)	609(3,76) 570(3,68) 535(3,33)s 407(4,10) 328(4,08) (DMF)	493 385 (CF_3CO_2H,qual.)
185c	695 647 364 277 ($CHCl_3$,qual.)	632(4,58) 363(4,21) (DMF)	472(4,70) 383(4,16) 301(4,16) (CF_3CO_2H)

a) IR-Spektren von 185a-c

Die IR-Spektren von 185a-c weisen zwischen 2200 und 2170 cm^{-1} jeweils zwei um 25 cm^{-1} aufgespaltene intensive Cyanbanden auf. Sie sind gegenüber denjenigen von 181 um 15 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und somit denjenigen des Kaliumsalzes 180 (s. 4.3.1.) vergleichbar. Daraus kann auf einen hohen Anteil der dipolaren Grenzstruktur 186 am elektronischen Grundzustand der 2,5-Diazachinodimethane 185a-c geschlossen werden.



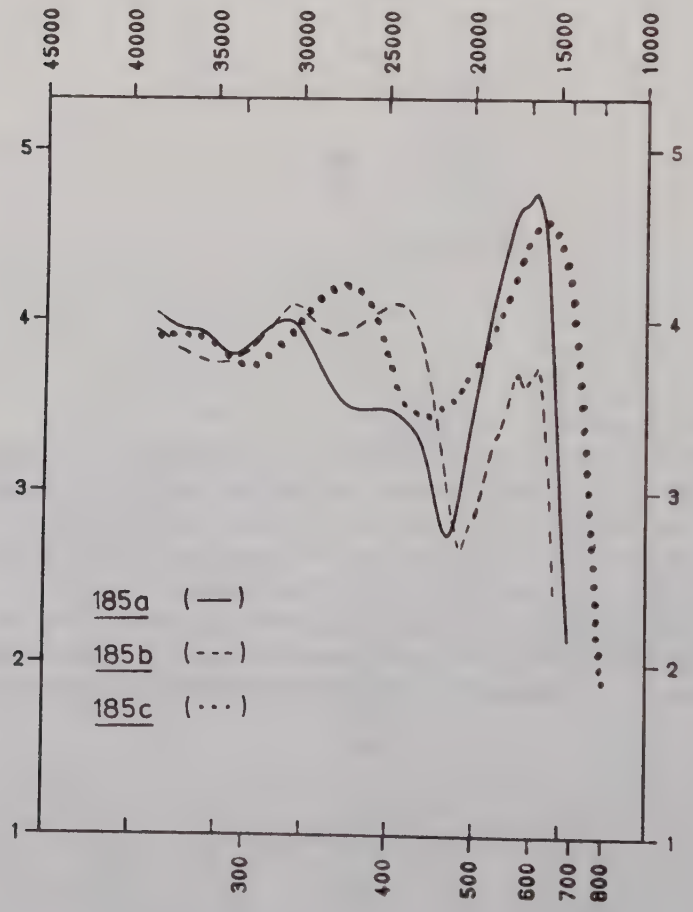
186

b) Elektronenspektren von 185a-c

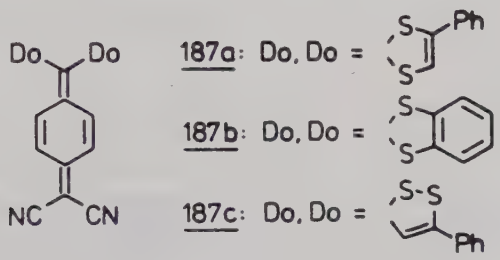
Die längstwelligen Maxima in den Elektronenspektren von 185a-c (s. Abbildung 5) liegen zwischen 622 und 695 nm (in Chloroform). Erhöhung der Lösungsmittelpolarität (Dimethylformamid) führt zu einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligen Maximums um 20 nm (185a), 13 nm (185b) bzw. 63 nm (185c). Die starke Verschiebung im Falle von 185c liegt darin begründet, daß im Spektrum in Chloroform die Schwingungsteilbande des 0-0-Übergangs sehr intensiv ist, während in Dimethylformamid das längstwellige

Maximum keine Schwingungsfeinstruktur aufweist. Generell wird in den Spektren der Diazachinodimethane 185a-c der bekannte Effekt[211] beobachtet, daß bei zunehmender Solvenspolarität die Schwingungsfeinstrukturen der längstwelligen Banden verwaschen werden. Die negative Solvatochromie spricht für einen stark polaren Grundzustand (186) und bestätigt diesen auch aus den IR-Spektren abgeleiteten Befund.

Abbildung 5 Elektronenspektren von 185a-c



Auch die Chinodimethane 187a-c besitzen einen polaren Grundzustand[30]. 185a-c sind symmetrische Diazaanaloga von 187a-c: Nach der Kuhn'schen Farbtheorie[212] sollte daher der HOMO-LUMO-Abstand in 185a-c gegenüber dem in den analog substituierten Chinodimethanen 187a-c nicht verändert sein, die längstwelligen Maxima sollten also bei gleichen Wellenlängen liegen. Diese Erwartung wird durch die experimentellen Daten in befriedigender Weise bestätigt: Die Differenzen der längstwelligen Maxima in Chloroform ($\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}$ (187) - λ_{max}(185)) betragen 28 nm (185a), 18 nm (185b) und 5 nm (185c).



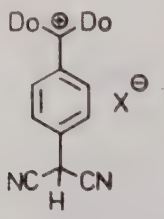
187

Löst man 185a-c in Trifluoressigsäure, so beobachtet man eine kräftige Halochromie (vgl. Tabelle 36).

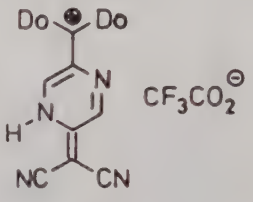
c) ^{1}H-NMR-Spektren von 185a-c

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Diazachinodimethane 185a-c in Trifluoressigsäure zeigen die 6-Ring-Protonen zwischen 8,70 und 8,86 ppm. Ein Methinprotonensignal, das in den Spektren der protonierten Chinodimethane 188 zwischen 4,70 und 6,20 ppm liegt[30], wird nicht gefunden. Daraus kann gefolgert werden, daß die Diazachinodimethane 185a-c am Pyrazinring zu den Dihydropyrazinylcarbeniumionensalzen 189a-c protoniert werden : Das Signal des NH-Protons ist durch das

der Trifluoressigsäure überlagert. Die Protonierung am Stickstoff steht in Einklang mit der schon erwähnten Tatsache (s. 4.3.1.), daß 181 als Dihydropyrazin und nicht als Pyrazinylmalononitril vorliegt.
Die Protonierung der Diazachinodimethane 185a-c mit Perchlorsäure oder Tetrafluoroborsäure führte zu festen Produkten, die sich beim Versuch der Reinigung zersetzen; Salze des Typs 189 sind offenbar nur in Lösung stabil.



188a-c



189a-c

C. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte:

^{1}H-Kernresonanzspektrometer EM 360 (Varian)
^{13}C-Kernresonanzspektrometer WP 80 (Bruker)
Alle NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen
IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Routinemessungen) (Perkin-Elmer)
Selbstregistrierendes UV-Vis-Spektrometer DMR 10 (Zeiss)
Schmelzpunktmeßgerät SMP 20 (Büchi); die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeine experimentelle Hinweise:

Alle Versuche mit feuchtigkeits- und luftempfindlichen Verbindungen, sowie alle Experimente, bei denen wasserfreie Lösungsmittel verwendet wurden, wurden in vorher ausgeheizten Geräten unter Stickstoff durchgeführt.
Für säulenchromatographische Trennungen wurde "Kieselgel zur Säulenchromatographie 63-200 μm" (Woelm), für dünnschichtchromatographische Untersuchungen DC-Alurolle mit Kieselgel 60 F 245 (Merck) verwendet.
Säulengröße: Länge 35 cm, Durchmesser 4 cm
Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardvorschriften[213] absolutiert.
Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

1) 2,5-Diethoxy-3,6-dihydropyrazin (42)
18,7 g (164 mmol) Diketopiperazin (41) und 62,5 g (329 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat wurden in 350 ml wasserfreiem Methylenchlorid 3 d lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde in eine Lösung von 167,7 g Dinatriumhydrogenphosphat und 59 g Natriumdihydrogenphosphat in 900 ml Wasser eingegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der feste Rückstand wurde aus tiefsiedendem Petrolether umkristallisiert. Ausb. 22,9 g (82%, Lit.[61] 32%); farblose Nadeln, Schmp. 83-84°C (Lit.[61] 84°C).

2) 2,5-Piperazindithion (44)
25,9 g (227 mmol) 41 und 101 g (249,7 mmol) Lawesson-Reagens (43) wurden in 1 l wasserfreiem Pyridin 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Pyridin und Ether gewaschen und bei 80°C getrocknet. Ausb. 27 g (81%, Lit.[62] 64%); farbloses Pulver, Schmp. 285°C (Zers., Lit.[62] 280°C Zers.).

3) 2,5-Bis(methylthio)-3,6-dihydropyrazin (45a)
Variante a)
Wie unter 1) beschrieben aus 3,21 g (22 mmol) 44 und 6,5 g (44 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Es wurde 20 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Ausb. 2,95 g (77%); cremefarbene Spieße (aus tiefsiedendem Petrolether), Schmp. 103-104°C.

$C_6H_{10}N_2S_2$	Ber.	C 41,35	H 5,78	N 16,07	S 36,79
(174,3)	Gef.	C 41,59	H 5,66	N 16,04	S 36,67

Variante b)
0,73 g (5 mmol) 44, 0,95 (12,8 mmol) Methyliodid und 1,55 g (11,2 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 50 ml Aceton 20 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus tiefsiedendem Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0,48 g (55%); Schmp. 103-104°C.

4) 2,5-Bis(ethylthio)-3,6-dihydropyrazin (45b)
Wie unter 3a) beschrieben aus 0,73 g (5 mmol) 44 und 1,90 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 0,63 g (63%); blaßgelbes Öl, das im Kühlschrank erstarrte, Schmp. 30-32°C, Sdp. 150°C/0,01 mbar (Kugelrohrdestillation).

$C_8H_{14}N_2S_2$	Ber.	C 47,49	H 6,97	N 13,84	
(202,3)	Gef.	C 47,56	H 6,80	N 13,55	

5) 2,5-Bis(benzylthio)-3,6-dihydropyrazin (47a)
0,73 g (5 mmol) 44, 1,19 ml (10 mmol) Benzylbromid und 1,45 g (10,5 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 40 ml Aceton 20 h lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Filterrückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0,75 g (46%); farblose Nädelchen, Schmp. 134°C (Zers.).

$C_{18}H_{18}N_2S_2$	Ber.	C 66,63	H 4,97	N 8,63	S 19,76
(326,4)	Gef.	C 66,87	H 5,11	N 8,41	S 19,73

6) 2,5-Bis(benzoylmethylthio)-3,6-dihydropyrazin (47b)
Wie unter 5) beschrieben aus 0,73 g (5 mmol) 44, 1,99 g (10 mmol) Phenacylbromid (46b) und 1,52 g (11,2 mmol) Kaliumcarbonat in 50 ml Aceton. Der Filterrückstand wurde mit Wasser, Ethanol und

Ether gewaschen. Ausb. 1,00 g (52%); farbloses Pulver, Schmp. 128-129°C (Zers.).

$C_{20}H_{18}N_2O_2S_2$	Ber.	C 62,80	H 4,74	N 7,32	
(382,5)	Gef.	C 62,33	H 4,68	N 7,09	

7) 2,5-Bis((p-brom-benzoyl)-methylthio)-3,6-dihydropyrazin (47c)
Wie unter 6) beschrieben aus 0,73 g (5 mmol) 44, 2,54 g (10 mmol) p-Brom-phenacyl-bromid (46c) und 1,52 g (11 mmol) Kaliumcarbonat in 50 ml Aceton. Ausb. 2,22 g (82%); farbloses Pulver, Schmp. 145-146,5°C (Zers.).

$C_{20}H_{16}Br_2N_2O_2S_2$	Ber.	C 44,46	H 2,98	N 5,18	
(540,3)	Gef.	C 44,93	H 2,91	N 4,96	

8) 2,5-Bis(carboxymethylthio)-3,6-dihydropyrazin (47d)
Wie unter 3b) beschrieben aus 1,32 g (9 mmol) 44, 1,67 ml (18,1 mmol) Bromessigsäuremethylester und 2,67 g (20 mmol) Kaliumcarbonat in 70 ml Aceton. Es wurde aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 1,19 g (45%); blaßgelbe verfilzte Nädelchen, Schmp. 82-83,5°C.

$C_{10}H_{14}N_2O_4S_2$	Ber.	C 41,36	H 4,86	N 9,65	
(290,4)	Gef.	C 41,58	H 4,99	N 9,56	

9) 2,5-Bis(cyanomethylthio)-3,6-dihydropyrazin (47e)
Wie unter 3b) beschrieben aus 5,00 g (34 mmol) 44, 4,30 ml (68,5 mmol) Chloracetonitril (46e) und 10,4 g (75 mmol) Kaliumcarbonat in 250 ml Aceton. Es wurde rasch aus Ethanol/Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 4,40 g (58%); farblose Nädelchen, Schmp. 124-125,5°C (Zers.).

$C_8H_8N_4S_2$	Ber.	C 42,83	H 3,60	N 24,97	S 28,59	
(224,3)	Gef.	C 43,14	H 3,74	N 24,82	S 28,64	

10) 3-Benzyl-2,5-bis(methylthio)-pyrazin (53)
Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.87 g (5 mmol) 45a in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden rasch 3,39 ml (5,5 mmol)

einer 1,6M n-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Die gelbe Lösung wurde 5 min lang gerührt und dann tropfenweise mit 0,63 ml (5 mmol) Benzaldehyd in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 stdg. Rühren bei -78°C wurden 0,32 ml (5,5 mmol) Eisessig zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde mit 50 ml einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 30 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert.

Variante a)

Der Rückstand wurde 30 min lang auf 150°C/0,01 mbar erhitzt, das entstandene orange Öl durch Zugabe von Methanol zur Kristallisation gebracht und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,57 g (44%); blaßgelbe Nadeln, Schmp. 56,5-58,5°C.

$C_{13}H_{14}N_2S_2$	Ber.	C 59,51	H 5,38	N 10,67	S 24,43
(262,4)	Gef.	C 59,46	H 5,54	N 10,67	S 24,30

Variante b)

Der Rückstand wurde in 50 ml Benzol unter Zusatz von 0,2 g p-Toluol-sulfonsäure-Monohydrat 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit Methylenchlorid/Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,31 g (24%); Schmp. 56-57°C, Mischschmp. mit einer nach 10a) erhaltenen Probe 56-57°C.

11) 3-(Bis(methylthio)methyl)-2,5-diethoxy-pyrazin (60a)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0,68 g (4 mmol) 42 in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden rasch 4,93 ml (8 mmol) einer 1,6M n-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Nach 5 min

wurde tropfenweise mit 0,24 ml (4 mmol) Schwefelkohlenstoff in 5 ml Tetrahydrofuran versetzt, das Reaktionsgemisch 30 min lang bei -78°C gerührt und anschließend eine Lösung von 0,62 ml (8 mmol) Methyliodid in 5 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde noch 3 h lang gerührt und anschließend mit 50 ml einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 30 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (Methylenchlorid). Nach Eindampfen des Eluats blieben 0,40 g eines orangen Öls zurück, das i. Vak. destilliert wurde. Ausb. 0,15 g (13%); gelbes Öl, das im Kühlschrank erstarrte, Schmp. 20-22°C, Sdp. 130-140°C/0,01 mbar (Kugelrohrdestillation).

$C_{11}H_{18}N_2O_2S_2$	Ber.	C 48,15	H 6,61	N 10,21	
(274,4)	Gef.	C 49,11	H 6,53	N 10,08	

12) 2,5-Bis(methylthio)-3(bis(methylthio)methyl)-pyrazin 60b)
Wie unter 11) beschrieben aus 0,53 g (3 mmol) 45a, 3,70 ml (6 mmol) n-Butyllithium (1,6M in Hexan), 0,18 ml (3 mmol) Schwefelkohlenstoff und 0,45 ml (6 mmol) Methyliodid in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Nach Chromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid) wurde aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,33 g (39%); gelbe, verfiederte Nädelchen, Schmp. 77-78°C.

$C_9H_{14}N_2S_4$	Ber.	C 38,82	H 5,07	N 10,06	S 46,05	
(278,5)	Gef.	C 38,94	H 5,06	N 9,80	S 46,11	

13) 2,5-Bis(methylthio)-3-dimethylaminomethyl-pyrazin (63)
0,53 g (3 mmol) 45a und 0,95 g (6,5 mmol) Amidacetal 62 wurden in 20 ml wasserfreiem Dimethylformamid 2 h lang auf 130°C erhitzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile bei 60°C

im Wasserstrahlvakuum wurde der ölige Rückstand destilliert. Ausb. 0,29 g (42%); gelbes Öl, Sdp. 170°C/0,01 mbar (Kugelrohrdestillation).

$C_9H_{15}N_3S_2$	Ber.	C 47,13	H 6,59	N 18,32	S 27,96
(229,4)	Gef.	C 47,31	H 6,63	N 18,19	S 28,11

14) 3,6-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-diethoxy-3,6-dihydropyrazin (64a)

2,72 g (20 mmol) Ethylentrithiocarbonat und 2 ml Dimethylsulfat wurden 20 min lang auf 100°C erhitzt. Das gebildete 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-methylsulfat wurde in 15 ml Eisessig/3 ml Pyridin gelöst, mit 1,70 g (10mmol) 42 versetzt und 15 min lang am Steigrohr zum Sieden erhitzt (Bunsenbrenner), wobei nach ca. 3 min ein gelber Niederschlag auftrat. Dieser wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser und Ether gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 1,57 g (42%); gelbe Nädelchen, Schmp. 218-219°C.

$C_{14}H_{18}N_2O_2S_4$	Ber.	C 44,89	H 4,84	N 7,47	S 34,24
(374,5)	Gef.	C 44,96	H 4,90	N 7,52	S 34,16

15) 3,6-Bis(1,3-dithiolen-2-yliden)-2,5-bis(methylthio)-3,6-dihydropyrazin (64b)

Wie unter 14) beschrieben aus 1,36 g (10 mmol) Ethylentrithiocarbonat, 1 ml (10 mmol) Dimethylsulfat und 0,85 g (5 mmol) 45a in 10 ml Eisessig/2 ml Pyridin. Es wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0,40 g (21%); orange Nädelchen, Schmp. 288-289°C (Zers.)

$C_{12}H_{14}N_2S_6$	Ber.	C 38,07	H 3,73	N 7,40	S 50,80
(378,6)	Gef.	C 38,42	H 3,72	N 7,14	S 50,77

16) 3,6-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-bis(ethylthio)-3,6-dihydropyrazin (64c)

Wie unter 14) beschrieben aus 1,04 g (7,6 mmol) Ethylentrithiocarbonat, 0,72 ml (7,6 mmol) Dimethylsulfat und 0,77 g (3,8 mmol) 45b in 10 ml Eisessig/2 ml Pyridin. Das Produkt kristallisierte beim Abkühlen aus und wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0,37 g (24%); orangebraune Nädelchen mit bläulichem Oberflächenglanz, Schmp. 192-193°C.

$C_{14}H_{18}N_2S_6$	Ber.	C 41,34	H 4,46	N 6,89	S 47,73
(406,7)	Gef.	C 41,23	H 4,25	N 6,63	S 47,76

17) 3,6-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-diethoxy-3,6-dihydropyraziniumyl-triiodid (79)

Die Lösungen von 0,37 g (1 mmol) 64a und 0,25 g (1 mmol) Iod in jeweils 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden vereinigt, wobei sofort ein Niederschlag auftrat, der nach Abkühlen auf 10°C abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Ausb. 0,42 g (68%); dunkelgrün schillernde Nädelchen, Schmp. 184-185°C (Zers.).

$C_{14}H_{18}I_3N_2O_2S_4$	Ber.	C 22,27	H 2,40	N 3,71	
(755,2)	Gef.	C 22,57	H 2,47	N 3,59	

18) 3,6-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-diethoxy-3,6-dihydropyraziniumyl-tetrafluoroborat (80)

0,56 g (1,5 mmol) 64a in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden zu einer Suspension von 0,18 g (1,5 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 1 h) gerührt und anschließend der gebildete Niederschlag abgesaugt. Aus der Mutterlauge konnte durch Zugabe von wasserfreiem Ether weiteres Produkt ausgefällt werden. Die vereinigten Niederschläge wurden aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 0,55 g (80%); blauschwarze Nädelchen, Schmp. 226-227°C (Zers.)

$C_{14}H_{18}BF_4N_2O_2S_4$	Ber.	C 36,45	H 3,93	N 6,07	
(461,3)	Gef.	C 36,61	H 3,93	N 5,90	

19) (3,6-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-diethoxy-3,6-dihydropyraziniumyl)-2,3-dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinonid (88)

Die Lösungen von 0,56 g (1,5 mmol) 64a und 0,34 g (1,5 mmol) 87 in jeweils 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden vereinigt; der sofort gebildete Niederschlag wurde nach 30 min abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen. Ausb. 0,82 g (91%); dunkelgrünes Pulver, Schmp. 193,5-195°C (Zers. ab 160°C).

$C_{22}H_{18}Cl_2N_4O_4S_4$	Ber.	C 43,93	H 3,02	N 9,31	S 21,32
(601,5)	Gef.	C 43,65	H 3,14	N 9,01	S 21,31

20) CT-Komplex aus 3,6-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-diethoxy-3,6-dihydropyrazin und Tetracyanoethylen (90)

Die Lösungen von 0,75 g (2 mmol) 64a und 0,26 g (2 mmol) 89 in jeweils 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden vereinigt und auf -18°C gekühlt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus wenig Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 0,33 g (33%); dunkelgrüne, glänzende Plättchen, Schmp. 186-187°C (Zers.).

$C_{20}H_{18}N_6O_2S_4$	Ber.	C 47,79	H 3,61	N 16,72	S 25,51
(502,6)	Gef.	C 47,67	H 3,56	N 16,67	S 25,54

21) CT-Komplex aus 3,6-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-diethoxy-3,6-dihydropyrazin und 7,7,8,8,-Tetracyano-p-chinodimethan (91)

Zu 0,25 g (1,2 mmol) TCNQ, die in 20 ml siedendem wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst wurden, wurde eine Lösung von 0,45 g (1,2 mmol) 64a in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Es wurde noch 10 min lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und die braune Lösung anschließend auf -10°C abgekühlt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,27 g (39%); blauschwarze Nädelchen, Schmp. 243-244,5°C (Zers.).

$C_{26}H_{22}N_6O_2S_4$	Ber.	C 53,96	H 3,83	N 14,52	S 22,16
(578,7)	Gef.	C 53,89	H 3,94	N 14,93	S 22,35

22) CT-Komplex aus 3,6-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-diethoxy-3,6-dihydropyrazin und 2,4,7-Trinitrofluorenon (94)
0,56 g (1,5 mmol) 64a und 0,47 g (1,5 mmol) 93 wurden in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid 10 min lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und die Lösung anschließend auf etwa die Hälfte eingedampft. Der nach Abkühlen auf -15°C gebildete Niederschlag wurde aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 0,45 g (44%); schwarzbraune Nädelchen mit bläulichem Oberflächenglanz, Schmp. 227-228,5°C (Zers.).

$C_{27}H_{23}N_5O_9S_4$	Ber.	C 47,02	H 3,36	N 10,15	S 18,59
(689,7)	Gef.	C 46,84	H 3,44	N 10,17	S 18,57

23) 2,5-Bis(pyrrolidino)-3,6-dihydropyrazin (95a)
7,85 g (46,1 mmol) 42 und 8,35 ml (100 mmol) Pyrrolidin wurden in 70 ml Chloroform 24 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 7,9 g (78%); blaßgrünliche, fluoreszierende Plättchen, Schmp. 143-144°C (Zers.).

$C_{12}H_{20}N_4$	Ber.	C 65,62	H 9,15	N 25,43
(220,3)	Gef.	C 65,67	H 9,06	N 25,46

24) 2,5-Bis(piperidino)-3,6-dihydropyrazin (95b)
0,85 g (5 mmol) 42 und 2,00 ml (20 mmol) Piperidin wurden in 30 ml Toluol 44 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der Rückstand aus Aceton/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0,54 g (52%); blaßgelbgrüne, fluoreszierende Schuppen, Schmp. 126°C (Zers.).

$C_{14}H_{24}N_4$	Ber.	C 67,70	H 9,74	N 22,56
(248,4)	Gef.	C 67,70	H 9,67	N 22,39

25) 2,5-Bis(morpholino)-3,6-dihydropyrazin (95c)
0,85 g (5 mmol) 42 und 2,5 ml (28 mmol) Morpholin wurden in 25 ml Xylol 3 d lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Erkalten gebildete Niederschlag wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0,60 g (48%); blaßgelbe verfiederte Nädelchen, Schmp. 165,5°C (Zers.).

$C_{12}H_{20}N_4O_2$	Ber.	C 57,13	H 7,99	N 22,20	
(252,3)	Gef.	C 57,43	H 7,88	N 22,09	

26) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation der Dihydropyrazine 45,47 und 95 mit Chloranil

Äquimolare Mengen des Dihydropyrazins und Chloranil wurden in wasserfreiem Toluol oder Acetonitril 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Heißfiltration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand zur Abtrennung des gebildeten Hydrochinons 30 min lang mit 2n Natronlauge digeriert. Anschließend wurde abgesaugt und umkristallisiert.

27) 2,5-Bis(methylthio)-pyrazin (96a)
Wie unter 26) beschrieben aus 0,70 g (4 mmol) 45a und 0,98 g (4 mmol) Chloranil in 50 ml Toluol. Es wurde aus tiefsiedendem Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0,45 g (65%); blaßgelbe Spieße, Schmp. 105-107°C.

$C_6H_8N_2S_2$	Ber.	C 41,83	H 4,68	N 16,26	S 37,22
(172,3)	Gef.	C 42,02	H 4,74	N 16,10	S 37,22

28) 2,5-Bis(benzylthio)-pyrazin (96b)
Wie unter 26) beschrieben aus 1,31 g (4 mmol) 47a und 0,98 g (4 mmol) Chloranil in 50 ml Acetonitril. Es wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1,00 g (77%); blaßbeige Spieße, Schmp. 146-147,5°C.

$C_{18}H_{16}N_2S_2$	Ber.	C 66,63	H 4,97	N 8,63	S 19,76
(324,5)	Gef.	C 66,87	H 5,11	N 8,41	S 19,73

29) 2,5-Bis(cyanomethylthio)-pyrazin (96c)
Wie unter 26) beschrieben aus 9,93 g (44,3 mmol) 47e und 10,9 g (44,3 mmol) Chloranil in 500 ml Acetonitril. Es wurde aus Hexan/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 3,39 g (38%); blaßgelbgrüne Nädelchen, Schmp. 152-153°C (Zers.).

$C_8H_6N_4S_2$	Ber.	C 43,23	H 2,72	N 25,20	S 28,85
(222,3)	Gef.	C 43,15	H 2,72	N 25,14	S 28,99

30) 2,5-Bis(pyrrolidino)-pyrazin (96d)
Wie unter 26) beschrieben aus 2,13 g (9,6 mmol) 95a und 2,38 g (9,6 mmol) Chloranil in 100 ml Toluol. Es wurde aus hochsiedendem Petrolether umkristallisiert. Ausb. 1,10 g (52 %); gelbbraune, verwachsene Spieße, Schmp. 172,5-173,5°C.

$C_{12}H_{18}N_4$	Ber.	C 66,02	H 8,31	N 25,67
(218,3)	Gef.	C 66,00	H 8,08	N 25,75

31) 2,5-Bis(piperidino)-pyrazin (96e)
Wie unter 26) beschrieben aus 1,84 g (7,4 mmol) 95b und 1,82 g (7,4 mmol) Chloranil in 100 ml Toluol. Es wurde aus hochsiedendem Petrolether umkristallisiert. Ausb. 1,00 g (55%); blaßgelbgrüne Spieße, Schmp. 123-123,5°C.

$C_{14}H_{22}N_4$	Ber.	C 68,25	H 9,00	N 22,74
(246,4)	Gef.	C 68,09	H 9,00	N 22,93

32) 2,5-Bis(morpholino)-pyrazin (96f)
Wie unter 26) beschrieben aus 2,38 g (9,4 mmol) 95c und 2,32 g (9,4 mmol) Chloranil in 130 ml Toluol. Es wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 1,65 g (70%); gelbgrüne Plättchen, Schmp. 182-182,5°C.

$C_{12}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C 57,58	H 7,25	N 22,39
(250,3)	Gef.	C 57,76	H 7,35	N 22,45

33) 2,5-Bis(methylthio)-1-methyl-pyrazinium-tetrafluoroborat (97)
In eine eisgekühlte Suspension von 0,44 g (3 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden portionsweise 0,52 g (3 mmol) 96a eingetragen. Es wurde 15 h lang bei Raumtemperatur gerührt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,46 g (56%); gelbe Nadeln, Schmp. 238-240°C (Zers. ab 215°C).

$C_7H_{11}BF_4N_2S_2$	Ber.	C 30,68	H 4,05	N 10,22
(274,1)	Gef.	C 30,90	H 4,05	N 9,99

34) 1,2-Dihydro-1-methyl-5-methylthio-2-thiono-pyrazin (98)
In eine eisgekühlte Suspension von 1,23 g (4,5 mmol) 97 in 20 ml wasserfreiem Pyridin wurde 15 min lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Entfernen des Kühlbades wurde noch 10 min lang bei Raumtemperatur eingeleitet und die orange Lösung anschließend 1 h langgerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid/0,5 n Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,41 g (53%); ockerfarbene Nädelchen, Schmp. 111,5-112°C (Zers.).

$C_6H_8N_2S_2$	Ber.	C 41,84	H 4,68	N 16,26	S 37,22
(172,3)	Gef.	C 41,80	H 4,50	N 16,26	S 37,20

35) 2-Dicyanomethylen-1,2-dihydro-1-methyl-5-methylthio-pyrazin (99)
Zu einer Lösung von Natriummalononitril, hergestellt aus 0,07 g (3 mmol) Natriumhydrid und 0,20 g (3 mmol) Malononitril in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 0,82 g (3 mmol) 97 gegeben.

Die Suspension wurde 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 30 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (Essigester). Nach Eindampfen des Eluats wurde der Rückstand aus Hexan/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0,32 g (53%); dunkelorange Spieße, Schmp. 124-125°C (Zers. ab 119°C).

$C_9H_8N_4S$	Ber.	C 52,93	H 3,95	N 27,43	S 15,70
(204,2)	Gef.	C 52,80	H 3,94	N 27,34	S 15,69

36) 2-Dicyanomethylen-1,2-dihydro-1-methyl-pyridin-4,5-dicarbonsäuredimethylester (108)

0,61 g (3 mmol) 99 und 0,37 ml (3 mmol) 104 wurden in 40 ml Toluol 15 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Abkühlen gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,44 g (54%); gelbe Nadeln, Schmp. 216-217°C.

$C_{13}H_{11}N_3O_4$	Ber.	C 57,15	H 4,06	N 15,38
(273,2)	Gef.	C 57,25	H 4,17	N 15,38

37) 5-Methyl-3-methylthio-6-thioxo-2,5-diazabicyclo(2.2.2.)-oct-2-en-7,8-dicarbonsäureanhydrid (111a)

2,10 g (12 mmol) 98 und 1,17 g (12 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in 120 ml Toluol 15 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Abkühlen gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 1,62 g (50%); farblose, körnige Kristalle, Schmp. 222,5-224°C (Zers.).

$C_{10}H_{10}N_2O_3S_2$	Ber.	C 44,44	H 3,73	N 10,36	S 23,72
(270,3)	Gef.	C 44,61	H 3,75	N 10,58	S 23,76

38) 6-Dicyanomethylen-5-methyl-3-methylthio-2,5-diazabicyclo(2.2.2.)-oct-2-en-7,8-dicarbonsäureanhydrid (111b)

1,67 g (8,2 mmol) 99 und 0,79 g (8,2 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in 120 ml Toluol 15 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei nach ca. 1 h ein zimtfarbener Niederschlag auszufallen begann. Dieser wurde nach dem Erkalten abgesaugt und aus Toluol/Essigester umkristallisiert. Ausb. 0,96 g (39%); farblose, verwachsene Plättchen, Schmp. 250-251,5°C (Zers.).

$C_{13}H_{10}N_4O_3S$	Ber.	C 51,66	H 3,33	N 18,53	S 10,61
(302,3)	Gef.	C 51,68	H 3,40	N 18,57	S 10,60

39) 5-Methyl-3-methylthio-6-thioxo-2,5-diazabicyclo(2.2.2.)-oct-2-en-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (111c)

0,69 g (4 mmol) 98 und 0,69 g (4 mmol) N-Phenylmaleinimid wurden in 80 ml Chloroform 20 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach Abkühlen im Eisbad gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Dimethylformamid/Ether umkristallisiert. Ausb. 0,67 g (49%); farblose Nadeln, Schmp. 312-314°C (Zers.).

$C_{16}H_{15}N_3O_2S_2$	Ber.	C 55,64	H 4,38	N 12,16	S 18,56
(345,4)	Gef.	C 55,93	H 4,54	N 12,02	S 18,57

40) 6-Dicyanomethylen-5-methyl-3-methylthio-2,5-diazabicyclo(2.2.2.)-oct-2-en-7,8-dicarbonsäure-N-phenylimid (111d)

0,51 g (2,5 mmol) 99 und 0,43 g (2,5 mmol) N-Phenylmaleinimid wurden in 30 ml Chloroform 3 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Dimethylformamid/Ether umkristallisiert. Ausb. 0,41 g (44%); farblose Nädelchen, Schmp. 315-316,5°C (Zers.).

$C_{19}H_{15}N_5O_2S$	Ber.	C 60,47	H 4,01	N 18,55	S 8,49
(377,4)	Gef.	C 60,32	H 4,00	N 18,57	S 8,44

41) 2,5-Bis((1-cyano-2-dimethylamino)vinylthio)-pyrazin (113)
0,34 g (1,5 mmol) 96c und 0,52 ml (3,1 mmol) 62 wurden solange auf 120-130°C erhitzt, bis kein Ethanol mehr abdestillierte (ca. 2 h). Der feste Rückstand wurde aus Methanol(Aktivkohle) umkristallisiert. Ausb. 0,20 g (41%); blaßgelbe, körnige Kristalle, Schmp. 190,5-192°C (Zers.).

$C_{14}H_{16}N_6S_2$	Ber.	C 50,58	H 4,85	N 25,28	
(332,4)	Gef.	C 50,27	H 4,99	N 23,98	

42) 2,5-Bis((1-cyano-2,2-bis(methylthio)vinylthio)-pyrazin (114a)
Zu einer eisgekühlten Suspension von 0,27 g (11,2 mmol) Natriumhydrid in 40 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurden 0,63 g (2,8 mmol) 96c gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 30 min) wurde die rote Lösung auf -10°C gekühlt und tropfenweise mit 0,34 ml (5,6 mmol) Schwefelkohlenstoff in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid versetzt. Anschließend wurde 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wiederum auf -10°C gekühlt und eine Lösung von 0,87 ml (11,2 mmol) Methyliodid in 5 ml Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch Digerieren mit Wasser zur Kristallisation gebracht, filtriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,75 g (62%); gelbbraune Spieße, Schmp. 158-159°C (Zers. ab 152°C).

$C_{14}H_{14}N_4S_6$	Ber.	C 39,05	H 3,28	N 13,01	S 44,67	
(430,6)	Gef.	C 39,25	H 3,25	N 12,82	S 44,88	

43) 2,5-Bis((1-cyano-2,2-ethylendithio)vinylthio)-pyrazin (114b)
Wie unter 42) beschrieben aus 0,89 g (4 mmol) 96c, 0,38 g (16 mmol) Natrium-hydrid, 0,48 ml (8 mmol) Schwefelkohlenstoff und 0,69 ml (8 mmol) Dibromethan. Es wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0,82 g (48%); farblose Plättchen, Schmp. 253-254,5°C (Zers. ab 240°C).

$C_{14}H_{10}N_4S_6$	Ber.	C 39,42	H 2,36	N 13,13	S 45,09
(426,6)	Gef.	C 39,37	H 2,39	N 12,92	S 45,10

44) 5-Ethoxy-2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-2-pyrazolin-4-yliden)-1,2,3,6-tetrahydropyrazin (122)

0,85 g (5 mmol) 42 und 1,75 g (10 mmol) 121 wurden in 20 ml Toluol unter Zusatz von 0,2 ml Triethylamin 20 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Erkalten gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 0,60 g (40%); farblose, verfilzte Nädelchen, Schmp. 212°C (Zers.).

$C_{16}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C 64,42	H 6,08	N 18,78
(298,3)	Gef.	C 64,68	H 6,26	N 18,73

45) Z-(5-Ethoxy-1,2,3,6-tetrahydropyrazin-2-yliden)-cyanessigsäureethylester (123a) und Z-(2,5(1,4-H)-3,6-Dihydropyrazin-2,5-bisyliden)-cyanessigsäureethylester (124)

0,85 g (5 mmol) 42 und 1,06 ml (10 mmol) Cyanessigsäureethylester wurden in 30 ml Toluol unter Zusatz von 0,2 ml Triethylamin 20 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in 50 ml siedendem Aceton aufgenommen. Durch Heißfiltration wurde das unlösliche 124 abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,16 g (11%); blaßgraues Pulver, Schmp. 252°C (Zers.).

$C_{14}H_{16}N_4O_4$	Ber.	C 55,26	H 5,30	N 18,41
(304,3)	Gef.	C 55,18	H 5,45	N 17,61

Aus der Aceton-Mutterlauge kristallisierte 123a aus. Ausb. 0,74 g (63%); farblose Plättchen, Schmp. 187-188°C (Zers.).

$C_{11}H_{15}N_3O_3$	Ber.	C 55,69	H 6,37	N 17,71
(237,2)	Gef.	C 55,89	H 6,51	N 17,46

46) Z-(5-Ethoxy-1,2,3,6-tetrahydropyrazin-2-yliden)-cyanessigsäuremethylester (123b)

Wie unter 45) beschrieben aus 0,85 g (5 mmol) 42, 0,89 ml (10 mmol) Cyanessigsäuremethylester und 0,2 ml Triethylamin in 40 ml Toluol. Es wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,25 g (22%); farblose Nädelchen, Schmp. 195-196°C (Zers.).

$C_{10}H_{13}N_3O_3$	Ber.	C 53,81	H 5,87	N 18,82
(223,2)	Gef.	C 53,80	H 5,85	N 18,82

47) 2,5-Bis(dicyanomethylen)-piperazin (125)

11,1 g (65,3 mmol) 42 und 8,73 g (130,6 mmol) Malononitril wurden unter Abdestillieren des gebildeten Ethanols 1,5 h lang auf 120°C erhitzt. Der feste, cremefarbene Rückstand wurde mit warmem Aceton digeriert und filtriert. Das so erhaltene Produkt war analysenrein und konnte aus viel Acetonitril/Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 13,04 g (95%); fast farbloses Kristallpulver, Schmp. > 360°C (Zers. ab 305°C.

$C_{10}H_6N_6$	Ber.	C 57,14	H 2,87	N 39,98
(210,2)	Gef.	C 57,19	H 3,02	N 40,17

48) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung der Dihydropyrazine 42,45 und 95 mit Trialkyloxoniumsalzen

Eine Lösung des Dihydropyrazins in wasserfreiem Methylenchlorid wurde zu einer eisgekühlten Lösung der doppelt molaren Menge Trialkyloxoniumsalz in wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Es wurde 30 min lang bei 0°C und anschließend 15 h lang bei Raumtemperatur gerührt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Die Dikationsalze 129a-e sind hygroskopisch und wurden deshalb unter Stickstoff gelagert.

49) 2,5-Diethoxy-1,4-diethyl-3,6-dihydropyrazindiium-bis(tetrafluoroborat) (129a)

Wie unter 48) beschrieben aus 2,13 g (12,5 mmol) 42 und 4,75 g (25 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 50 ml Methylenchlorid. Ausb. 2,90 g (58%); farblose Nädelchen, Schmp. 173-174°C (Zers.).

$C_{12}H_{24}B_2F_8N_2O_2$	Ber.	C 35,86	H 6,02	N 6,97
(401,9)	Gef.	C 36,04	H 6,14	N 6,75

50) 1,4-Diethyl-2,5-bis(methylthio)-3,6-dihydropyrazindiium-bis(tetrafluoroborat) (129b)

Wie unter 48) beschrieben aus 0,70 g (4 mmol) 45a und 1,52 g (8 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 30 ml Methylenchlorid. Ausb. 1,34 g (83%); farblose Plättchen, Schmp. 237-239°C (Zers.).

$C_{10}H_{20}B_2F_8N_2S_2$	Ber.	C 29,58	H 4,96	N 6,90
(406,0)	Gef.	C 29,66	H 5,03	N 6,76

51) 2,5-Bis(pyrrolidino)-1,4-diethyl-3,6-dihydropyrazindiium-bis(tetrafluoroborat) (129c)

Wie unter 48) beschrieben aus 0,88 g (4 mmol) 95a und 1,52 g (8 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 40 ml Methylenchlorid. Ausb. 1,45 g (80%); farblose Plättchen, Schmp. 234°C (Zers.).

$C_{16}H_{30}B_2F_8N_4$	Ber.	C 42,51	H 6,69	N 12,39
(452,1)	Gef.	C 42,27	H 6,63	N 12,62

52) 2,5-Bis(piperidino)-1,4-diethyl-3,6-dihydropyrazidiium-bis(tetrafluoroborat)(129d)

Wie unter 48) beschrieben aus 1,24 g (5 mmol) 95b und 1,90 g (10 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 50 ml Methylenchlorid. Ausb. 0,84 g (35%); farblose Stäbchen, Schmp. 202-203,5°C (Zers.).

$C_{18}H_{34}B_2F_8N_4$	Ber.	C 45,02	H 7,14	N 11,67
(480,0)	Gef.	C 44,82	H 7,06	N 11,41

53) 2,5-Bis(ethylthio)-1,4-dimethyl-3,6-dihydropyrazindiium-bis(tetrafluoroborat) (129e)

Wie unter 48) beschrieben aus 1,01 g (5 mmol) 45b und 1,48 g (10 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 40 ml Methylenchlorid. Ausb. 1,54 g (76%); farblose Schuppen, Schmp. 175°C (Zers.).

$C_{10}H_{20}B_2F_8N_2S_2$	Ber.	C 29,58	H 4,96	N 6,90
(406,0)	Gef.	C 29,83	H 4,91	N 6,92

54) 2,5-Bis(dicyanomethylen)-1,4-diethyl-piperazin (132a)

Variante a)

Zu einer Lösung von 1,68 g (4 mmol) 129b und 0,54 g (8 mmol) Malononitril in 30 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei Raumtemperatur 1,36 ml (8 mmol) Triethylamin in 5 ml wasserfreiem Acetonitril getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1,5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Methylenchlorid/Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,16 g (15%); farbloses Pulver, Schmp. 225°C (Zers. ab 200°C).

$C_{14}H_{14}N_6$	Ber.	C 63,14	H 5,30	N 31,56
(266,3)	Gef.	C 63,09	H 5,56	N 31,35

Variante b)

Zu einer Suspension von 0,19 (8 mmol) Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurden bei -30°C 0,84 g (4 mmol) 125 gegeben. Nach beendeter Gasentwicklung (ca. 15 min) wurden bei -20°C 0,83 ml (8 mmol) Ethyliodid in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid getropft und das Reaktionsgemisch anschließend 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde in 200 ml Eiswasser eingegossen, der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,33 g (31%); Mischschmp. mit

einer nach 54a) erhaltenen Probe 224°C (Zers. ab 199,5°C).

55) 2,5-Bis(dicyanomethylen)-1,4-dimethyl-piperazin (132b)
Wie unter 54b) beschrieben aus 0,84 g (4 mmol) 125, 0,19 g (8 mmol) Natriumhydrid und 0,63 ml (8 mmol) Methyliodid in 30 ml wasserfreiem Dimethylformamid. Ausb. 0,55 g (58%); farblose Nädelchen, Schmp. 244-245,5°C (Zers.).

$C_{12}H_{10}N_6$	Ber.	C 60,50	H 4,23	N 35,27
(238,3)	Gef.	C 60,57	H 4,25	N 35,35

56) 7,15-Dihydro-pyrazino(2,1-b:5,4-b')dichinazolin-5,13-dion (134)
0,87 g (5 mmol) 45a und 1,37 g (10 mmol) Anthranilsäure wurden 30 min lang auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Chloroform digeriert, filtriert und der Rückstand aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0,86 g (54%); blaßockerfarbene Plättchen, Schmp. 298°C.

$C_{18}H_{12}N_4O_2$	Ber.	C 68,35	H 3,82	N 17,71
(316,3)	Gef.	C 67,97	H 3,97	N 17,49

57) 9,19-Dihydro-pyrazino(2,1-b:5,4-b')-di(benzo(g)chinazolin)-7,17-dion (138)
0,85 g (5 mmol) 42 und 1,87 g (10 mmol) 137 wurden 1 h lang auf 150°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit heißem Dimethylformamid digeriert, filtriert und mit Methanol und Ether gewaschen. Ausb. 0,85 g (41%); blaßgraues Pulver, Schmp. > 360°C (Zers. ab 330°C).

$C_{26}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C 74,99	H 3,87	N 13,45
(416,4)	Gef.	C 73,57	H 4,07	N 13,17

58) 6,14-Dihydro-pyrazino(1,2-b:4,5-b')diisochinolin-8,16-dion (140)

0,87 g (5 mmol) 45a und 1,62 g (10 mmol) Homophtalsäureanhydrid wurden in 40 ml Toluol 18 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Heißfiltration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid/wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0,15 g (9%); farblose, glänzende Plättchen, Schmp. 322-325°C (Zers.)

$C_{20}H_{14}N_2O_2$	Ber.	C 76,42	H 4,49	N 8,91
(314,3)	Gef.	C 76,18	H 4,42	N 9,04

59) 1,4-Dimethyl-piperazin-2,5-dithion (144b)

10 g (68 mmol) 144a und 28,4 g (70 mmol) 43 wirden in 250 ml wasserfreiem Pyridin 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in 500 ml Eiswasser eingetragen, der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Ether gewaschen. Ausb. 10,2 g (85%); farbloses Kristallpulver, Schmp. 223°C (Zers. ab 195°C, Lit.[174] 218°C, Zers. ab 180°C).

60) (1,4-Dimethyl-piperazin-2,5-dithion-3-yl)-dithiocarbonsäuremethylester (145)

Zu einer eisgekühlten Suspension von 0,24 g (10 mmol) Natriumhydrid und 30 ml (5 mmol) Schwefelkohlenstoff in 30 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurde eine Lösung von 0,87 g (5 mmol) 144b in 10 ml Dimethylformamid getropft. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 30 min) bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 0°C mit 0,78 ml (10 mmol) Methyliodid versetzt. Es wurde 4 h lang bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. ab-

destilliert. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert(Methylenchlorid). Nach Eindampfen des Eluats i. Vak. wurde der Rückstand aus Petrolether/Aceton (1/4) umkristallisiert. Ausb. 0,11 g (8%); blaßgelbe, verwachsene Kristallbüschel, Schmp. 183,5-184,5°C.

$C_8H_{12}N_2S_4$	Ber.	C 36,33	H 4,57	N 10,59	
(264,5)	Gef.	C 36,59	H 4,76	N 9,84	

61) (1,4-Dimethyl-piperazin-2,5-dithion-3-yl)-N-phenyl-thioimidsäuremethylester (146)

Wie unter 60) beschrieben aus 0,87 g (5 mmol) 144b, 0,12 g (5 mmol) Natriumhydrid, 0,60 ml (5 mmol) Phenylisothiocyanat und 0,47 ml (5 mmol) Methyliodid in 40 ml wasserfreiem Dimethylformamid. Nach der Methyliodid-Zugabe wurde 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch anschließend in 200 ml Eiswasser eingetragen. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und an Kieselgel(Methylenchlorid) chromatographiert. Nach Eindampfen des Eluats verblieben 0,7 g eines gelben Festkörpers, die aus Petrolether/Aceton umkristallisiert wurden. Ausb. 0,32 g (20%); blaßgelbe Quaderchen, Schmp. 133-135°C.

$C_{14}H_{17}N_3S_3$	Ber.	C 51,98	H 5,30	N 12,99	S 29,73
(323,5)	Gef.	C 52,12	H 5,29	N 12,29	S 29,51

62) 3,6-Bis(bis(methylthio)methylen)-1,4-dimethyl-2,5-piperazindithion (147)

In eine auf -30°C gekühlte Suspension von 13,31 g (555 mmol) Natriumhydrid in 600 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurden portionsweise 24,13 g (139 mmol) 144b eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 1 h) bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -15°C gekühlt. Es wurden langsam 16,63 ml (277 mmol) Schwefelkohlenstoff in 70 ml Dimethylformamid zugetropft und nach beendeter Zugabe

bis zum Abklingen der Gasentwicklung bei Raumtemperatur gerührt (ca. 2 h). Das tiefrote Reaktionsgemisch wurde erneut auf -10°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 43,25 ml (555 mmol) Methyliodid in 50 ml Dimethylformamid versetzt. Nach Entfernen des Kühlbades wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Behandlung mit Wasser zur Kristallisation gebracht und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 31,4 g (59%); prächtige, dunkelorange Rhomben, Schmp. 123-125°C.

$C_{12}H_{18}N_2S_6$	Ber.	C 37,67	H 4,74	N 7,32	S 50,27
(382,7)	Gef.	C 37,95	H 4,63	N 7,07	S 50,30

63) 3,6-Bis(bis(carboxymethylthio)methylen)-1,4-dimethyl-2,5-piperazindithion (148a)

Wie unter 62) beschrieben aus 0,70 g (4 mmol) 144b, 0,41 g (17 mmol) Natriumhydrid, 0,48 ml (8 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1,47 ml (16 mmol) Bromessigsäuremethylester in 50 ml wasserfreiem Dimethylformamid. Nach der Behandlung mit Wasser wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstandwurde an Kieselgel chromatographiert (Aceton). Der nach Eindampfen des Eluats verbliebene Rückstand wurde aus Hexan/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0,38 g (16%); orange Nädelchen, Schmp. 115,5-117°C.

$C_{20}H_{26}N_2O_8S_6$	Ber.	C 39,08	H 4,23	N 4,56	S 31,30
(614,7)	Gef.	C 39,06	H 4,49	N 4,39	S 31,43

64) 3,6-Bis(bis(cyanomethylthio)methylen)-1,4-dimethyl-2,5-piperazindithion (148b)

Wie unter 62) beschrieben aus 0,87 g (5 mmol) 144b, 0,49 g (20,5 mmol) Natriumhydrid, 0,6 ml (10 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1,27 ml (20 mmol) Chloracetonitril in 50 ml wasser-

freiem Dimethylformamid. Ausb. 0,44 g (18%); orange Nädelchen, Schmp. 178,5-179°C (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_6S_6$	Ber.	C 39,81	H 2,92	N 17,41	S 39,85
(482,7)	Gef.	C 40,08	H 2,97	N 17,36	S 39,85

65) 3,6-Bis(bis(methylthio)methylen)-1,4-dimethyl-2,5-bis(methylthio)-3,6-dihydropyrazindiium-bis(tetrafluoroborat) (151a)
7,19 g (18,8 mmol) 147 wurden portionsweise in eine eisgekühlte Suspension von 5,54 g (37,6 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 200 ml wasserfreiem Methylenchlorid eingetragen. Nach Entfernen des Kühlbades wurde 15 h lang bei Raumtemperatur gerührt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Aus der Mutterlauge konnte nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. durch Behandlung des Rückstandes mit Acetonitril/Ether weiteres Produkt gewonnen werden. Ausb. 9,92 g (90%); orange Nädelchen, Schmp. 236°C (Zers. ab 225°C).

$C_{14}H_{24}B_2F_8N_2S_6$	Ber.	C 28,67	H 4,12	N 4,77	
(586,4)	Gef.	C 28,75	H 4,04	N 4,76	

66) 3,6-Bis(bis(methylthio)methylen)-2,5-bis(ethylthio)-1,4-dimethyl-3,6-dihydropyrazindiium-bis(tetrafluoroborat) (151b)
Wie unter 65) beschrieben aus 1,15 g (3 mmol) 147 und 1,23 g (6,5 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Ausb. 1,44 g (78%); orange Nädelchen, Schmp. 182-184°C.

$C_{16}H_{28}B_2F_8N_2S_6$	Ber.	C 31,28	H 4,59	N 4,56	
(614,4)	Gef.	C 31,47	H 4,75	N 4,42	

67) 3,6-Bis(bis(methylthio)methylen)-1,4-dimethyl-2-methylthio-5-oxo-piperazin-2-ium-tetrafluoroborat (155)
1,76 g (3 mmol) 151a wurden in 20 ml Methylenchlorid suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,72 g (8,6 mmol)

Natriumhydrogencarbonat in 10 ml Wasser versetzt. Das Zweiphasengemisch wurde 30 min lang kräftig gerührt, anschließend die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Hexan/Ethanol (1/2) umkristallisiert. Ausb. 0,60 g (43%); gelbe Nadeln, Schmp. 159-160,5°C (Zers.).

$C_{13}H_{21}BF_4N_2OS_5$	Ber.	C 33,33	H 4,52	N 5,98	
(468,4)	Gef.	C 33,67	H 4,56	N 5,72	

68) 1,4-Bis(methylthio)-3,6-bis(bis(methylthio)methylen)-2,5-dimethyl-7-thia-2,5-diazabicyclo(2.2.1.)-heptan (157)

Eine eisgekühlte Suspension von 1,17 g (2 mmol) 151a in 15 ml Methylenchlorid wurde mit einer Lösung von 1,92 g (8 mmol) Natriumsulfid-Nonahydrat in 15 ml Wasser versetzt und 2 h lang bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0,51 g (57%); farblose Nädelchen, Schmp. 170,5-171°C (Zers. ab 167°C).

$C_{14}H_{24}N_2S_7$	Ber.	C 37,81	H 5,44	N 6,30	S 50,45	
(444,8)	Gef.	C 37,85	H 5,44	N 6,04	S 50,50	

69) 2,5-Bis(methylthio)-3,6-bis(tris(methylthio)methyl)-1,4-dimethyl-1,4-dihydropyrazin (160)

Eine eisgekühlte Lösung von 0,28 g (4 mmol) Natriummethylmercaptid in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde portionsweise mit 1,17 g (2 mmol) 151a versetzt und das Reaktionsgemisch anschließend 18 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 0,67 g (66%); blaßgelbe, körnige Kristalle, Schmp. 136-137,5°C.

$C_{16}H_{30}N_2S_8$	Ber.	C 37,91	H 5,97	N 5,53	S 50,60
(506,9)	Gef.	C 38,14	H 6,09	N 5,46	S 50,55

70) Umsetzung von 160 mit Tetrafluoroborsäure-Diethyletherat

Eine eisgekühlte Lösung von 1,52 g (3 mmol) 160 in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0,84 ml (6 mmol) Tetrafluoroborsäure-Diethyletherat in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Der nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 1,25 g (77%) 151a, Schmp. 236°C (Zers. ab 224°C).

71) 3,6-Bis(methylthio)-2,5-bis(methylthio)methylen)-3,6-dicyano-1,4-dimethyl-piperazin (163)

1,17 g (2 mmol) 151a und 0,20 g (4 mmol) Natriumcyanid wurden in 20 ml wasserfreiem Acetonitril 15 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0,27 g (29%); farblose Nädelchen, Schmp. 162,5-163°C (Zers.).

$C_{16}H_{24}N_4S_6$	Ber.	C 41,35	H 5,20	N 12,05
(464,8)	Gef.	C 40,91	H 5,33	N 11,77

72) 2,5-Bis(bis(dicyanomethylen))-3,6-bis(bis(methylthio)methylen)-1,4-dimethyl-piperazin (164)

1,47 g (2,5 mmol) 151a und 0,34 g (5 mmol) Malononitril wurden in 40 ml wasserfreiem Pyridin 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser digeriert, filtriert und aus Ethanol(Aktivkohle) umkristallisiert. Ausb. 0,96 g (85%); gelbe Nädelchen, Schmp. 189,5-191°C.

$C_{18}H_{18}N_6S_4$	Ber.	C 48,40	H 4,06	N 18,82	S 28,72
(446,7)	Gef.	C 48,32	H 4,09	N 18,58	S 28,52

73) 3,6-Bis(bis(methylthio)methylen)-2,5-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-2-pyrazolin-4-yliden)-1,4-dimethyl-piperazin (165) und 3,6-Bis(bis(methylthio)methylen)-1,4-dimethyl-2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-2-pyrazolin-4-yliden)-5-oxo-piperazin (167)

1,17 g (2 mmol) 151a und 0,70 g (4 mmol) Pyrazolon wurden in 20 ml wasserfreiem Pyridin 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Abkühlen gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Chloroform/Essigester (3/1) umkristallisiert. Ausb. 0,50 g (38%) 165; leuchtend rotes Kristallpulver, Schmp. 299-300°C (Zers. ab 210°C).

$C_{32}H_{34}N_6O_2S_4$	Ber.	C 57,98	H 5,17	N 12,68	S 19,35
(622,9)	Gef.	C 57,37	H 5,23	N 12,58	S 19,41

Das Pyridin wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser digeriert, filtriert und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0,12 g (12%); orange Plättchen, Schmp. 230-231°C (Zers.).

$C_{22}H_{26}N_4O_2S_4$	Ber.	C 52,15	H 5,17	N 11,05	S 25,30
(506,7)	Gef.	C 51,95	H 5,21	N 10,82	S 25,34

74) 2,5-Bis(1,3-dioxo-2-indanyliden)-3,6-bis(bis(methylthio)methylen)-1,4-dimethyl-piperazin (166)

1,76 g (3 mmol) 151a und 0,88 g (6 mmol) Indandion wurden in 30 ml wasserfreiem Pyridin 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit Wasser digeriert, filtriert und aus Essigester/Acetonitril (1/1) umkristallisiert. Ausb. 0,22 g (12%); orange Nädelchen, Schmp. 290°C (Zers. ab 275°C).

$C_{30}H_{26}N_2O_4S_4$	Ber.	C 59,39	H 4,32	N 4,62	S 21,15
(606,8)	Gef.	C 59,41	H 4,49	N 4,58	S 21,25

75) 3,6-Bis(bis(methylthio)methylen)-2-dicyanomethylen-1,4-dimethyl-5-oxo-piperazin (168)

1,44 g (3,2 mmol) 155 und 0,21 g (3,2 mmol) Malononitril wurden in 30 ml wasserfreiem Pyridin 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit Methylenchlorid/0,1 n Salzsäure ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert (Ether). Das nach Eindampfen des Eluats verbliebene, langsam erstarrende gelbe Öl wurde aus Hexan/Essigester umkristallisiert. Ausb. 0,54 g (43%); gelbe Quaderchen, Schmp. 167,5-168,5°C (Zers.).

$C_{15}H_{18}N_4OS_4$	Ber.	C 45,20	H 4,55	N 14,07	S 32,18
(398,6)	Gef.	C 45,27	H 4,60	N 13,96	S 32,16

76) 3,3-Bis(methylthio)-2-(2-pyrazinyl)-acrylnitril (170)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 0,67 g (6 mmol) Kalium-tert.butylalkoholat in 30 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurde eine Lösung von 0,36 g (3 mmol) 169 und 0,18 ml (3 mmol) Schwefelkohlenstoff in 8 ml wasserfreiem Dimethylformamid getropft. Anschließend wurde 1,5 h lang bei Raumtemperatur gerührt und nach erneutem Abkühlen auf 0°C eine Lösung von 0,47 ml (6 mmol) Methyliodid in 3 ml wasserfreiem Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin 15 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung digeriert, filtriert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 0,25 g (38%); blaßgelbe Nädelchen, Schmp. 67,5-68,5°C.

$C_9H_9N_3S_2$	Ber.	C 48,41	H 4,06	N 18,82	S 28,71
(223,3)	Gef.	C 48,67	H 4,32	N 18,95	S 28,64

77) 3-Dimethylamino-2-(2-pyrazinyl)-acrylnitril (172)
0,48 g (4 mmol) 169 und 0,70 g (4 mmol) 171 wurden 1 h lang auf 100°C erhitzt, wobei sich die Schmelze unter Entweichen von tert.Butylalkohol und Dimethylamin zusehends verfestigte. Es wurde aus Hexan/Toluol umkristallisiert. Ausb. 0,58 g (83%); blaßgelbe, verwachsene Spieße, Schmp. 110-111°C.

$C_9H_{10}N_4$	Ber.	C 62,05	H 5,79	N 32,16
(174,2)	Gef.	C 62,29	H 5,90	N 32,00

78) 2-((2-Dimethylamino-1-cyano)-vinyl)-1-methyl-pyrazinium-tetrafluoroborat (173)
In eine eisgekühlte Suspension von 5,09 g (34,4 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 150 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden portionsweise 6 g (34,4 mmol) 172 eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 h lang bei Raumtemperatur gerührt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 8,28 g (87%); gelbe Nädelchen, Schmp. 160,5-162°C.

$C_{10}H_{13}BF_4N_4$	Ber.	C 43,52	H 4,75	N 20,30
(276,0)	Gef.	C 43,52	H 4,85	N 20,10

79) 2-Cyano-2-(2-pyrazinyl)-p-dimethylamino-styrol (174)
0,48 g (4 mmol) 169 und 0,60 g (4 mmol) p-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 30 ml Methanol unter Zusatz von 3 Tropfen Morpholin 2 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Erkalten gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und aus Hexan/Toluol umkristallisiert. Ausb. 0,48 g (48%); orange, verfilzte Nädelchen, Schmp. 149,5-150,5°C.

$C_{15}H_{14}N_4$	Ber.	C 71,98	H 5,64	N 22,38
(250,3)	Gef.	C 71,69	H 5,71	N 22,15

80) 4-Amino-2-phenyl-5-pyrazinyl-pyrimidin (177a)
Eine aus 0,12 g (5 mmol) Natrium und aus 30 ml wasserfreiem Ethanol bereitete Natriumethylat-Lösung wurde mit 0,78 g (5 mmol) Benzamidiniumchlorid versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0,87 g (5 mmol) 172 zugefügt und die Mischung 15 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen und aus Ethanol(Aktivkohle) umkristallisiert. Ausb. 0,36 g (29%); farblose Nadeln, Schmp. 238,5-239,5°C.

$C_{14}H_{11}N_5$	Ber.	C 67,46	H 4,45	N 28,09	
(249,3)	Gef.	C 67,25	H 4,54	N 28,10	

81) 2,4-Diamino-5-(2-pyrazinyl)-pyrimidin (177b)
Wie unter 80) beschrieben aus 0,07 g (3,2 mmol) Natrium, 0,56 g (3,2 mmol) 172 und 0,31 g (3,2 mmol) Guanidiniumchlorid in 30 ml wasserfreiem Ethanol. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0,34 g (56%); elfenbeinfarbene Schuppen, Schmp. 233-234°C.

$C_8H_8N_6$	Ber.	C 51,06	H 4,29	N 44,66	
(188,2)	Gef.	C 51,26	H 4,32	N 44,42	

82) 2-(3-Amino-5-methylthio-4-pyrazolyl)-pyrazin (178)
0,28 g (1,25 mmol) 170 und 0,18 ml (3,76 mmol) Hydrazin-Hydrat wurden in 30 ml wasserfreiem Ethanol 5 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser digeriert, filtriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0,11 g (42%); blaßgrünliche Plättchen, Schmp. 198-199,5°C (Zers.).

$C_8H_9N_5S$	Ber.	C 46,36	H 4,38	N 33,79	S 15,47	
(207,3)	Gef.	C 46,51	H 4,39	N 33,66	S 15,55	

83) 2(1H)-Dicyanomethylen-pyrazin (181)
Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,78 g (15 mmol) 129 und 1,74 g (15,5 mmol) Kalium-tert.-butylalkoholat in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 1,79 g (15 mmol) Phenylcyanat in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft, wobei sofort ein sandfarbener Niderschlag ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend der Niderschlag abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 2,45 g (90%); sandfarbenes Pulver (Kaliumsalz 180).
180 wurde 5 min lang in 30 ml 2 n Salzsäure digeriert, filtriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1,70 g (79%); orange Nadeln, Schmp. 225-226°C (Zers.).

$C_7H_4N_4$	Ber.	C 58,33	H 2,80	N 38,87	
(144,1)	Gef.	C 58,34	H 2,86	N 38,49	

84) (2,5-Dihydro-5-(4-phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-2-pyrazinyliden)-malononitril (185a)
0,57 g (4 mmol) 181 und 1,25 g (4 mmol) 183a wurden in 20 ml wasserfreiem Pyridin am Steigrohr 10 min lang zum Sieden erhitzt (Bunsenbrenner), wobei die Farbe von orange nach tiefblau umschlug. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser digeriert, filtriert und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0,16 g (30%); blaugrün schillernde Nädelchen, Schmp. >330°C (Zers. ab 280°C).

$C_{16}H_8N_4S_2$	Ber.	C 59,98	H 2,52	N 17,48	S 20,01	
(320,4)	Gef.	C 59,18	H 2,62	N 17,33	S 20,18	

85) (2,5-Dihydro-5-(1,3-benzodithiol-2-yliden)-2-pyrazinyliden)-malononitril (185b)
Wie unter 84) beschrieben aus 0,57 g (4 mmol) 181 und 1,19 g (4 mmol) 183b in 20 ml wasserfreiem Pyridin. Der schon in der Siedehitze ausgefallene Niederschlag wurde nach dem Erkalten

abgesaugt und mit Dimethylformamid und Ether gewaschen. Ausb. 0,62 g (53%); lilafarbenes Pulver, Schmp. $>360^{\circ}C$.

$C_{14}H_8N_4S_2$	Ber.	C 57,13	H 2,05	N 19,03
(294,3)	Gef.	C 55,59	H 2,16	N 18,92

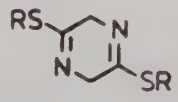
86) (2,5-Dihydro-5-(5-phenyl-1,2-dithiol-3-yliden)-2-pyrazinyliden)-malononitril (185c)

Wie unter 84) beschrieben aus 0,43 g (3 mmol) 181 und 0,97 g (3 mmol) 184 in 20 ml wasserfreiem Pyridin. Der beim Erkalten gebildete Niederschlag wurde mit Acetonitril gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. 0,42 g (44%); dunkelgolden glänzende Plättchen, Schmp. $>360^{\circ}C$ (Dunkelfärbung ab $350^{\circ}C$).

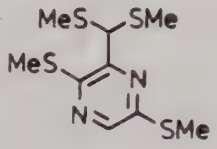
$C_{16}H_8N_4S_2$	Ber.	C 59,98	H 2,52	N 17,48
(320,4)	Gef.	C 59,79	H 2,63	N 16,94

D. Zusammenfassung

1) Durch Alkylierung von Piperazindithion (44) entstehen Bis-alkylthio-dihydropyrazine (45,47). Das Bis-methylthio-Derivat 45a läßt sich mit Butyllithium metallieren; das Lithiumsalz reagiert mit Elektrophilen wie Schwefelkohlenstoff oder Benzaldehyd zu elektronenreichen Pyrazinen wie z. B. 60.

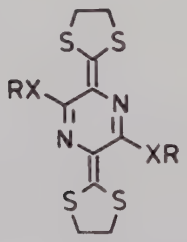


45, 47



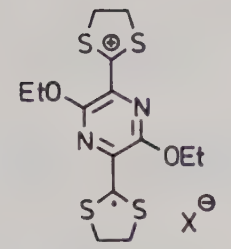
60

2) Die Kondensation von Diethoxy- und Bis-alkylthio-dihydropyrazinen mit 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-methylsulfat führt zu gelben bzw. orangen 2,5-Diazachinodimethanen (64), den ersten Vertretern der elektronenreichen Heterochinodimethane.



64a: XR = OEt
64b: XR = SMe
64c: XR = SEt

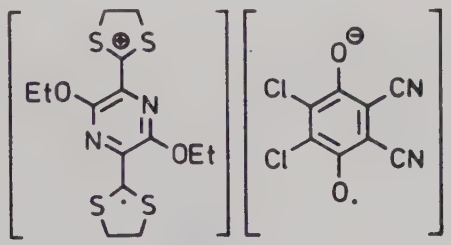
Das Diethoxydiazachinodimethan 64a wird durch Nitrosyltetrafluoroborat oder Iod zu stabilen, in Lösung tiefvioletten Radikalkationsalzen (79,80) oxidiert.



79: X = I_3

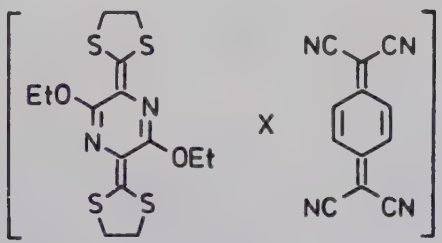
80: X = BF_4

Mit DDQ entsteht ein Radikalionenkomplex (88).



88

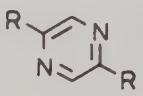
Mit schwächeren Elektronenakzeptoren wie TCNQ oder TCNE erhält man aus 64a dagegen CT-Komplexe (z.B. 91).



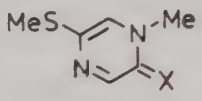
91

3) Diethoxy-(42), Bis-alkylthio-(45,47) und die aus ersterem zugäng-

lichen Bis-dialkylamino-dihydropyrazine (95) lassen sich mit Chloranil zu elektronenreichen Pyrazinen (96) oxidieren. Aus dem Bismethylthio-Derivat 96a entstehen durch Alkylierung und Thiolyse bzw. Kondensation mit Malononitril Methylendihydropyrazine (98,99).

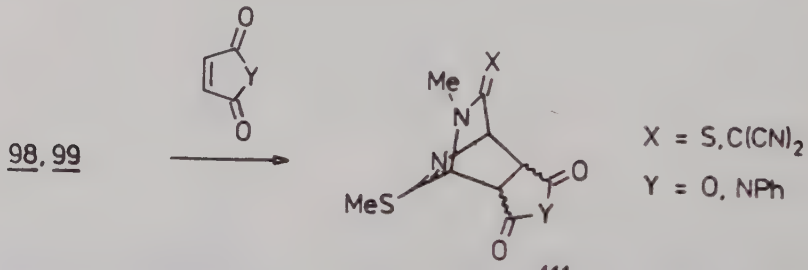


96a-c : R = SAlk
96d-f : R = NR_2



98 : X = S
99 : X = $C(CN)_2$

Diese gehen mit Maleinsäurederivaten Cycloadditionen zu 2,5-Diazabicyclo(2.2.2.)-octenen (111) ein.

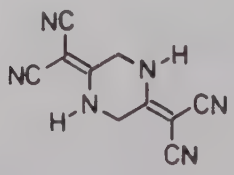


98, 99

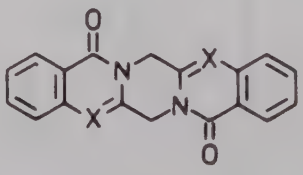
X = S, $C(CN)_2$
Y = O, NPh

111

4) Diethoxydihydropyrazin (42) reagiert mit methylenaktiven Verbindungen zu Dimethylenpiperazinen (z.B. 125), mit Anthranilsäure bzw. Homophthalsäureanhydrid zu einem Pyrazino [2,1-b;5,4-b'] - dichinazolin-dion (134) bzw. einem Pyrazino [1,2-b:4,5-b']-diisochinolin-dion (140).

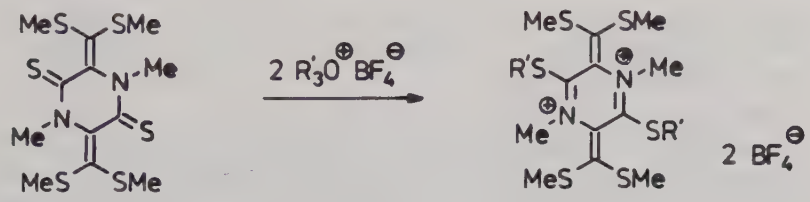


125



134 : X = N
140 : X = CH

5) Aus Dithiosarkosinanhydrid entstehen mit Schwefelkohlenstoff und Alkylierungsmitteln Ketenmercaptale der Dimethylen-diketopiperazin-Reihe (z.B. 147). 147 wird mit Trialkyloxoniumsalzen zu 2,5-Diazachinodimethan-diylium-Salzen (151) alkyliert.

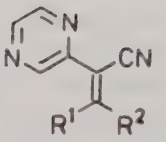


147 151

Die ambidenten Salze 151 reagieren gemäß dem Allopolarisierungsprinzip mit Nucleophilen an den Iminiumkohlenstoffen. Mit Natriumsulfid wird ein Episulfid (157) gebildet, die Umsetzung mit methylenaktiven Verbindungen führt zu Merocyaninen (z.B. 164). Eine bemerkenswerte Ausnahme stellt die Reaktion mit Natriummethylmercaptid dar: Es entsteht ein formal antiaromatisches 1,4-Dihydropyrazin (160).

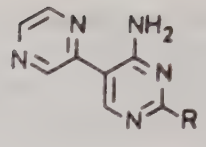
157 164 160

6) Aus Pyrazinylacetonitril werden durch Kondensation mit Schwefelkohlenstoff/Methyliodid bzw. Brederecks Reagens Donor-Akzeptor-Olefine (170,172) gebildet, die sich mit Amidinen bzw. Hydrazin zu Pyrazinyl-pyrimidinen (177) bzw. einem Pyrazolyl-pyrazin (178) umsetzen lassen.

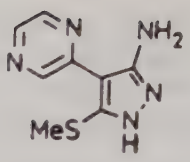


170: R^1, R^2 = SMe

172: R^1 = H, R^2 = NMe_2

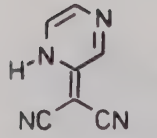


177

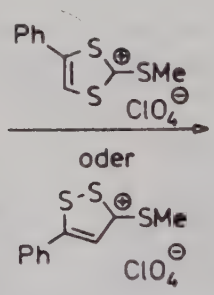


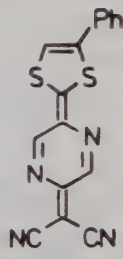
178

7) Pyrazinylacetonitril läßt sich mit Phenylcyanat in 2-Dicyanomethylen-dihydropyrazin (181) überführen, das mit Dithioliumsalzen zu tiefblauen "Push-Pull"-2,5-Diazachinodimethanen (z.B. 185a,c), einer bisher noch nicht beschriebenen Verbindungsklasse, kondensiert werden kann.

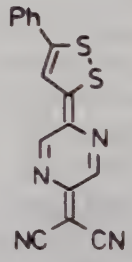


181





185a



185c

Donorsubstituierte 2,5-Diazachinodimethane sind gelbe bzw. orange Verbindungen, die sich zu stabilen, tiefvioletten Radikalionensalzen oxidieren lassen. Donor-Akzeptor-substituierte 2,5-Diazachinodimethane sind blau.

E. Literaturverzeichnis

1. P.Grünanger in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/3b, S. 395, Thieme, Stuttgart 1979
2. H.-U.Wagner und R.Gompper in The chemistry of the quinoid compounds (S.Patai), Bd. 14/2, S. 1145, John Wiley, New York 1974
3. L.A.Errede und M.Szwarc, Q. Rev., Chem. Soc. 12,30 (1958)
4. B.F.Bowden und D.W.Cameron, Tetrahedron Lett. 1977,383
5. a) D.S.Acker und W.R.Hertler, J. Am. Chem. Soc. 84,3370 (1962)
   b) L.R.Melby,R.J.Harder,W.R.Hertler,W.Mahler,R.E.Benson und W.E.Mochel, J. Am. Chem. Soc. 84,3374(1962)
   c) W.R.Hertler,H.D.Hartzler,D.S.Acker und R.E.Benson, J. Am. Chem. Soc. 84,3387(1962)
   d) W.R.Hertler und R.E.Benson, J. Am. Chem. Soc. 84,3474 (1962)
6. H.Gilch, Angew. Chem. 77,592(1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4,598(1965)
7. J.Thiele und H.Balhorn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37,1463(1904)
8. T.L.Cairns und B.C.McKusick, Angew. Chem. 73,520(1961)
9. D.N.Dhar, Chem. Rev. 67,611(1967)
10. R.C.Wheland und J.L.Gillson, J. Am. Chem. Soc. 98,3916(1976)
11. R.C.Wheland und E.L.Martin, J. Org. chem. 40,3101(1975)
12. F.Gerson,R.Heckendorn,D.O.Cowan,A.M.Kini und M.Maxfield, J. Am. Chem. Soc. 105,7017(1983)
13. U.Mayer,H.Baumgärtel und H.Zimmermann, Angew. Chem. 78, 303(1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5,311(1966)
14. R.W.Hoffmann, Angew. Chem. 80,823(1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7,754(1968)
15. N.Wiberg, Angew. Chem. 80,809(1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7,766(1968)
16. K.Kuwata und D.H.Geske, J. Am. Chem. Soc. 86,2101(1964)
17. N.Wiberg und J.W.Buchler, Chem. Ber. 96,3223(1963)

18. F.Wudl,G.M.Smith und E.J.Hufnagel, J. Chem. Soc. D 1970, 1453
19. M.Narita und C.U.Pittman Jr., Synthesis 1976,489
20. J.P.Ferraris,D.O.Cowan,U.Walatka,J.H.Perlstein, J. Am. Chem. Soc. 95,948(1973)
21. K.Beechgaard,K.Carneiro,F.B.Rasmussen,M.Olsen,G.Rindorf, C.S.Jacobsen,H.J.Pedersen und J.C.Scott, J. Am. Chem. Soc. 103,2440(1981)
22. A.F.Garito und A.J.Heeger, Acc. Chem. Res. 7,232(1974)
23. J.B.Torrance, Acc. Chem. Res. 12,79(1979)
24. J.H.Perlstein, Angew. Chem. 89,534(1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16,519(1977)
25. a) T.H.Maugh, Science 222,606(1983)
    b) M.R.Bryce und L.C.Murphy, Nature (London) 309,119(1084)
26. D.L.Coffen,J.Q.Chambers,D.R.Williams,P.E.Garrett und N.D.Canfield, J. Am. Chem. Soc. 93,2258(1971)
27. Y.Ueno,A.Nakayama und M.Okawara, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978,74
28. a) R.Gompper und G.Seybold, Angew. Chem. 80,804(1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7,824(1968)
    b) R.Gompper,J.Kroner,G.Seybold und H.-U.Wagner, Tetrahedron 32,629(1976)
    c) R.Gompper,S.Mensch und G.Seybold, Angew. Chem. 87,711 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14,704(1975)
29. R.Gompper,E.Kutter und H.Kast, Angew. Chem. 79,147 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6,171(1967)
30. a) R.Gompper,H.-U.Wagner und E.Kutter, Chem. Ber. 101,4123, 4144(1968)
    b) R.Gompper und H.-U.Wagner, Tetrahedron Lett. 1968,165
    c) K.Eiglmeier und T.Eicher, Angew. Chem. 80,798(1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7,809(1968)
    d) K.Takahashi und K.Takase, Tetrahedron Lett. 1975,245
    e) T.Niem und M.D.Rausch, J. Org. Chem. 42,275(1977)

31. a) J.C.Hessler, Am. chem. J. 32,119(1904)
b) A.C.Cope,L.Field,D.W.H.McPowell und M.E.Wright, J. Am. Chem. Soc. 78,3547(1956)
32. H.Ulrich und R.Richter in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd VII/3a, S. 596, Thieme, Stuttgart 1977
33. H.-U.Wagner und R.Gompper, Angew. Chem. 81,1004(1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8,986(1969)
34. R.E.Bowman,R.J.Islip,J.M.Lockhart,K.E.Richards und M.Wright, J. Chem. Soc. 1965,1080
35. U.Schöllkopf, Tetrahedron 39,2085(1983)
36. S.Hünig und P.Richters, Chem. Ber. 91,442(1958)
37. a) R.Gompper,D.Lach,H.G.Viehe und Z.Janousek, Angew. Chem. 85,581(1973); Angew. chem., Int. Ed. Engl. 12,566(1973)
b) R.Gompper und D.Lach, Angew. Chem. 85,582(1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12,567(1973)
38. R.Gompper und C.S.Schneider, Synthesis 1979,213
39. D.Lloyd und H.McNab, Angew. chem. 88,496(1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15,459(1976)
40. Ch.Jutz, Fortschr. Chem. Forsch. 73,125(1978)
41. R.Gompper und R.Sobotta, Tetrahedron Lett. 1979,921
42. R.Gompper und U.Heinemann, Angew. Chem. 92,207,208(1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19,216,217(1980)
43. R.Gompper und C.S.Schneider, Synthesis 1979,215
44. R.Gompper und J.Schelble, Synthesis 1981,647
45. R.Gompper und U.Heinemann, Angew. Chem. 93,297,298(1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20,296,297(1981)
46. a) V.Nair und C.S.Cooper, Tetrahedron Lett. 1980,3155
b) J.A.VanAllen und G.A.Reynolds, J. Heterocycl. Chem. 17,1585(1980)
47. s.a. Lit. 39 und 40
48. R.Gompper und H.-U.Wagner, Angew. Chem. 88,389(1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15,321(1976)
49. W.Kaim, Angew. Chem. 95,201(1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22,171(1983)

50. H.Bock,G.Brähler,U.Henkel,R.Schlecker und D.Seebach, Chem. Ber. 113,289(1980)
51. R.Weiß, Dissertation Universität München 1968
52. Monsanto Co. (Erf. M.G.Miles,J.D.Wilson und M.H.Cohen), US-Pat. 3,779,814(18. Dez. 1973) (Chem. Abstr. 80,P75727c (1974))
53. M.Sato,M.V.Lakshmikantham,M.P.Cava,A.F.Garito, J. Org. Chem. 43,2084(1978)
54. Y.Ueno,M.Bahry und M.Okawara, Tetrahedron Lett. 1977,4607
55. a) R.Gompper und W.Töpfl, Chem. Ber. 95,2861,2871(1962)
    b) R.Gompper und H.Schäfer, Chem. Ber. 100,591(1967)
56. s. z.B.
    a) R.Gompper und W.Töpfl, Chem. Ber. 95,2881(1962)
    b) S.M.S.Chauhan und H.Junjappa, Tetrahedron 32,1779(1976)
57. a) R.Gompper,R.R.Schmidt und E.Kutter, Liebigs Ann. Chem. 684,37(1965)
    b) R.Gompper und E.Kutter, Chem. Ber. 98,1365(1965)
58. J.L.Markham und P.G.Sammes, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1979,1889
59. Zwei Übersichten:
    a) G.W.H.Cheeseman und E.S.G.Westiuk in Advances in Heterocyclic Chemistry (A.R.Katritzky and A.J.Boulton), Bd. 14, S. 99, Academic Press, New York 1972
    b) G.B.Barlin in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A.Weißberger and E.C.Taylor), Bd. 14, John Wiley, New York 1982
60. C.E.Dalgliesh,A.W.Johnson und L.J.Haynes in Chemistry of Carbon Compounds (E.H.Rodd), Bd. 1/B, S. 836, Elsevier, London 1952
61. K.W.Blake,A.E.A.Porter und P.G.Sammes, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1972,2494
62. a) S.Ishikawa, Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 11,119 Chem. Zentralbl. 1929,II,1921
    b) A.Sucharda-Sobczyk,D.Konopinska und I.Z.Siemion, Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. chim. 22,115(1974); Chem. Abstr. 80,107513 (1974)
63. K.Clausen und S.O.Lawesson, Nouv. J. Chim. 4,43(1980)

64. W.H.Pritchard in The Chemistry of amidines and imidates (S.Patai) Bd. 16, S. 178, John Wiley, New York 1975
65. U.Schöllkopf, W.Hartwig und U.Groth, Angew. Chem. 91, 922(1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18,863(1979)
66. a) Th.Kauffmann,H.Berg,E.Köppelmann und D.Kuhlmann, Chem. Ber. 110,2659(1977)
b) H.Ahlbrecht und W.Farnung, Chem. Ber. 110,596(1977)
67. E.J.Corey und D.Enders, Chem. Ber. 111,1337,1362(1978)
68. D.Hoppe und L.Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 1979,2066
69. B.M.Trost und R.A.Kunz, J. Am. Chem. Soc. 97,7152(1975)
70. K.W.Blake und P.G.Sammes, J. Chem. Soc. C 1970,980
71. U.Schöllkopf,U.Groth und Ch.Deng, Angew. Chem. 93,793 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20,798(1981)
72. R.R.Schmidt, Angew. Chem. 87,603(1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14,581(1975)
73. Eine Übersicht:
R.F.Abdulla und R.S.Brinkmeyer, Tetrahedron 35,1675(1979)
74. W.Kantlehner,F.Wagner und H.Bredereck, Liebigs Ann. Chem. 1980,344
75. H.Bredereck,G.Simchen und B.Funke, Chem. Ber. 104,2709 (1971)
76. C.S.Schneider, Dissertation Universität München 1977
77. T.Nakai und M.Okawara, Tetrahedron Lett. 1967,3835
78. M.Hesse,H.Meier und B.Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 78, Thieme, Stuttgart 1979
79. PPP-Programm, H.-U.Wagner, Universität München 1984
80. Zwei Übersichten:
a) K.Deuchert und S.Hünig, Angew. Chem. 90,927(1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17,875(1978)
b) S.Hünig und H.Berneth, Top. Curr. Chem. 92,1(1980)
81. W.R.Boon, Endeavour 26,27(1967)
82. A.D.Dodge, Endeavour 30,130(1971)
83. R.N.Lynbovskaya, Russ. Chem. Rev. 52,736(1983)

84. a) s.a. Lit. 18
b) L.Michaelis,M.P.Schubert und S.Granik, J. Am. Chem. Soc. 61,1981(1939)
c) E.Weitz und H.W.Schwechten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60,1203(1927)
85. S.Hünig,G.Kießlich,H.Quast und D.Scheutzow, Liebigs Ann. Chem. 1973,310
86. V.R.Kokars,V.E.Kampar und O.Y.Neiland, J. Org. Chem. USSR(engl.) 19,1092(1983)
87. F.Wudl, J. Am. Chem. Soc. 97,1962(1975)
88. s.a. Lit. 10
89. D.H.Geske und M.V.Merrit, J. Am. Chem. Soc. 91,6921(1969)
90. F.Wudl, Pure Appl. Chem. 54,1051(1982)
91. H.Hart,J.S.Fleming und J.L.Dye, J. Am. Chem. Soc. 86, 2079(1964)
92. Zwei Übersichten:
a) R.D.Hamilton und E.Campaigne in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A.Weissberger und E.C.Taylor), Bd. 30, S. 271, john Wiley, New York 1977
b) E.Campaigne und R.D.Hamilton, Quart. Rep. Sulfur Chem. 5,275(1970)
93. s. Lit. 87
94. a) S.Hünig, Pure Appl. Chem. 15,109(1967)
b) P.Carsky,S.Hünig,D.Scheutzow und R.Zahradnik, Tetrahedron 25,4781(1969)
95. R.Zahradnik und P.Carsky, J. Phys. Chem. 74,1240(1970)
96. S.Hünig und F.Linhart, Liebigs Ann. Chem. 1975,2116
97. H.Günther, NMR-Spektroskopie S. 327, Thieme, Stuttgart 1973
98. H.H.Stechl in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/1b, S. 873, Thieme, Stuttgart 1975
99. z. B.
G.Briegleb, Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin 1961

100. a) Y.Ueno,Y.Masuyama und M.Okawara, Chem. Lett. 1975,603
b) A.O.Henry,R.L.Brandon und M.E.Browne, Nature 201,1119 (1964)
101. J.M.Mayerle und J.B.Torrance, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 3170(1981)
102. M.E.Peover, J. Chem. Soc. 1962,4540
103. H.Kainer und W.Otting, Chem. Ber. 88,1921(1955)
104. Y.Ueno und M.Okawara, Chem. Lett. 1974,1135
105. H.Hori,T.Kataoka,H.Shimizu,H.Satoh,H.Mikawa und T.Noyami, Heterocycles 20,2039(1983)
106. R.Neidlein und H.Zeiner, Chem.-Ztg. 107,345(1983)
107. R.W.Scribner, J. Org. Chem. 31,3671(1966)
108. O.W.Webster,W.Mahler und R.E.Benson, J. Am. Chem. Soc. 84,3678(1962)
109. L.R.Melby, Can. J. Chem. 43,1448(1965)
110. a) J.S.Chappell,A.N.Bloch,W.A.Bryden,M.Maxfield,T.O.Poehler und D.O.Cowan J. Am. Chem. Soc. 103,2442(1981)
b) E.Fanghänel,G.Schukat,J.Schützendübel und W.Hunsch, J. Prakt. Chem. 325,976(1983)
111. R.Forster in Organic Chemistry Bd. 15, Academic Press, London 1969
112. G.Briegleb, Angew. Chem. 76,326(1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3,617(1964)
113. M.Orchin und E.O.Woolfolk, J. Am. Chem. Soc. 68,1727(1946)
114. Eine Übersicht:
R.Roger und D.G.Neilson, Chem. Rev. 61,179(1961)
115. Zwei Übersichten:
a) R.G.Gluchkov und V.G.Granik in Advances in Heterocyclic Chemistry (A.R.Katritzky und A.J.Boulton), Bd. 12, S. 185, Academic Press, New York 1970
b) G.Häfelinger u.a. in The Chemistry of amidines and imidates (S.Patai), Bd. 16, John Wiley, New York 1975

116. z.B.
a) S.Petersen, Angew. Chem. 64,602(1952)
b) E.Profft und F.J.Becker, J. Prakt. Chem. 30,18(1965)
117. H.Bredereck und K.Bredereck, Chem. Ber. 94,2278(1961)
118. a) N.I.Gavrilov und L.N.Akimova, J. Gen. Chem. USSR 17,2101(1947); Chem. Abstr. 42,627c(1948)
b) L.N.Akimova,N.I.Gavrilov und N.D.Zelinskii, ibid. 18,948(1948); Chem. Abstr. 43,3790(1949)
119. vgl. Lit. 59b S. 197
120. T.Konakara und Y.Takagi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50,2734 (1977)
121. vgl. Lit. 59b S. 198
122. L.Bauer und A.L.Hirsch, J. Org. Chem. 31,1210(1965)
123. a) Österreichische Stickstoffwerke AG(Erf. L.Holzer), Öst. Pat. 204,049 (25. Jun. 1959); Chem. Abstr. 53, 18070b(1959)
b) R.Schönbeck und E.Kloimstein, Monatsh. Chem. 99,15 (1968) und R.Schönbeck, Monatsh. Chem. 90,284(1959)
124. Bayer AG (Erf. K.Dickore,K.Sasse und R.Wegler) Belg. Pat. 610,601 (22. Mai 1962); Chem. Abstr. 57,13774g(1962)
125. T.J.Curphy und K.S.Prasad, J. Org. Chem. 37,2259(1972)
126. G.W.Cheeseman, J. Chem. Soc. 1960,242
127. J.N.Rapko und G.Feistel, Inorganic Chemistry 9,1401(1970)
128. P.Molina und A.Lorenzo, Tetrahedron Lett. 1983,5805
129. E.Spinner, J. Chem. Soc. 1960,1237
130. A.Albert und G.B.Barlin, J. Chem. Soc. 1959,2384
131. a) P.J.Machin,A.E.A.Porter und P.G.Sammes, J. Chem. Soc. Perkin 1 1973,404
b) P.J.Machin und P.G.Sammes, J. Chem. Soc. Perkin 1 1974,698
c) R.Gompper und A.Schmidt, Angew. Chem. 92,468(1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19,463(1980)
132. D.H.Williams und I.Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie S. 60,66, Thieme, Stuttgart 1971

133. C.M.Cimarusti und J.Wolinsky, J. Am. Chem. Soc. 90,113 (1968)
134. H.Tomisawa und H.Hongo, Chem. Pharm. Bull. 18,925(1970)
135. N.P.Shusherina,U.S.Pilipenko,O.K.Kireeva,B.I.Geller und A.U.Stepanyants, Zhur. Org. Khim. 16,2390(1980); Chem. Abstr. 95,24739k(1981)
136. P.A.Sturm,D.W.Henry,P.E.Thompson,J.B.Ziegler und J.W.McCall, J. Med. Chem. 17,481(1974)
137. Merck u. Co. Nied. Pat. 6,400,946 (6. Aug. 1964); Chem. Abstr. 62,7761d(1965)
138. vgl. Lit. 78, S. 68
139. J.Sandström und I.Wennerbeck, Acta Chem. Scand. 24, 1191(1970)
140. H.Bredereck,G.Simchen und W.Griebenow, Chem. Ber. 107, 1545(1974)
141. N.F.Haley, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977,207
142. N.F.Haley, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979,1030
143. F.Wudl,M.L.Kaplan,B.K.Teo und J.Marshall, J. Org. Chem. 42,1666(1977)
144. z.B.
    a) T.Oishi,M.Nagai,T.Omma,H.Moriyama,K.Tsutae,M.Ochiai und Y.Ban, Chem. Pharm. Bull. 17,2306(1969)
    b) J.P.Celerier,E.Deloisy,G.Lhommet und P.Maitte, J. Org. Chem. 44,3089(1979)
145. vgl. Lit. 78, S. 163
146. T.Hayashi,I.Hori,H.Baba und H.Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 40,2160(1967)
147. R.Huisgen,K.Herbig,A.Siegl und H.Huber, Chem. Ber. 99, 2526(1966)
148. M.Roth,P.Dubs,E.Götschi und A.Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 54,710(1971)
149. Eine Übersicht:
    a) G.Simchen in Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 2 (H.Böhme und H.G.Viehe)(Advances in Organic Chemistry(E.C.Taylor), Bd. 9), S. 393, John Wiley, New York 1979

150. P.A.Moreno,A.Rodero und J.E.Fernandez, J. Org. Chem. 47,3986(1982)
151. S.Tokita,K.Hiruta,S.Ishikawa,W.Kitihara und H.Nishi, Synthesis 1982,854
152. J.A.Hyatt, J. Org. Chem. 48,129(1983)
153. H.E.Baumgarten,J.F.Fuerholzer,R.D.Clark und R.D.Thompson, J. Am. Chem. Soc. 85,3303(1963)
154. R.J.Batten,J.D.Coyle und R.J.K.Taylor, Synthesis 1980,910
155. W.Kantlehner in Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 2 (H.Böhme und H.G.Viehe)(Advances in Organic Chemistry (E.C.Taylor), Bd. 9), S. 181,279 und 321, John Wiley, New York 1979
156. z.B.
H.Bredereck,W.Kantlehner und D.Schweizer, Chem. Ber. 104, 3475(1971)
157. R.Gompper und W.Elser, Liebigs Ann. Chem. 725,64(1969)
158. z.B.
H.Bredereck,F.Effenberger und H.P.Bayerlin, Chem. Ber. 97,3081(1964)
159. R.Gompper und R.R.Schmidt, Chem. Ber. 98,1385(1965)
160. R.Gompper und H.-D.Lehmann, Angew. Chem. 80,38(1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7,74(1968)
161. Dow Chemical Co(Erf. A.T.Shulgin), US-Pat. 3,134,780 (26. Mai 1964); Chem. Abstr. 61,4377b(1964)
162. W.L.F.Armarego in Fused Pyrimidines Part 1 (D.J.Brown) (The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A.Weissberger), Bd. 24), S. 74, John Wiley, New York 1967
163. z.B.
H.A.Daboun und M.A.A.Aziz, Heterocycles 19,1375(1982)
164. S.Rajappa und B.G.Advani, Tetrahedron 29,1299(1973)
165. vgl. Lit. 162, S. 490
166. J.B.Koepfli,J.A.Brockman und J.Moffat, J. Am. Chem. Soc. 72,3323(1950)

167. W.Forth,D.Henschler und W.Rummel, Pharmakologie und Toxikologie, 2. Aufl., S. 408, B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim 1977
168. M.A.Haimova,N.M.Mollov,S.C.Ivanova,A.I.Dimitrova und V.I.Ognyanov, Tetrahedron 33,331(1977)
169. M.Cushman und F.W.Dekow, J. Org. Chem. 44,407(1979)
170. M.A.Haimova,V.I.Ognyanov und N.M.Mollov, Synthesis 1980,845
171. G.M.Coppola, J. Heterocycl. Chem. 18,767(1981)
172. T.Takeshimy,M.Ikeda,M.Yokoyama,N.Fukuda und M.Muraoka, J. Chem. Soc. Perkin 1 1979,692
173. C.Gallina und A.Liberatori, Tetrahedron 30,667(1974)
174. S.Ishikawa, Scient. Papers Inst. phys. chem. Res. 11,127; Chem. Zentralbl. 1929,II,1921
175. V.A.Bobylev,M.L.Petrov,V.Y.Komarov,V.V.Vasilev und B.I.Ionin, Zhur. Org. Khim. 19,20(1983)
176. D.Konopinska,I.Z.Siemion und A.Zabza, Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. chim. 22,253(1974); Chem. Abstr. 81, 63960(1974)
177. E.I.du Pont de Nemours Co (Erf. W.Bradley und P.Kovacic), US-Pat. 2,852,498 (16. Sep. 1958); Chem. Abstr. 53, 3759d(1959)
178. vgl. Lit. 78, S. 33
179. V.A.Bobylev,M.L.Petrov und A.A.Petrov, Zhur. Org. Khim. 17,1392(1981); Chem. Abstr. 96,6625m(1982)
180. A.Srinivasan,A.J.Kolar und R.K.Olsen, J. Heterocycl. Chem. 18,1545(1981)
181. J.Yoshimura,Y.Sugiyama,K.Matsunari und H.Nakamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47,1215(1974)
182. a) Eine Übersicht:
C.Shin, Heterocycles 20,1407(1983)
b) M.Augustin, J. Prakt. Chem. 32,158(1966)

183. E.Kottmair, Dissertation Universität München
184. R.Gompper und U.Jersak, Tetrahedron Lett. 1973,3409
185. J.Fabian und H.Hartmann, Tetrahedron 29,2597(1973)
186. HMO-Programm H.-U.Wagner Universität München 1984
187. vgl. Lit. 78, S. 76
188. a) J.D.M.Herscheid,R.J.F.Nivard,M.W.Tijhuis und H.J.Ottenheijm, J. Org. Chem. 45,1885(1980)
b) R.M.Williams und W.H.Rastetter, J. Org. Chem. 45, 2625(1980)
189. a) T.Hino und T.Sato, Chem. Pharm. Bull. 22,2866(1974)
b) J.Yoshimura,H.Nakamura und K.Matsunari, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48,605(1975)
190. Y.Kishi,S.Nakatsuka,T.Fukuyama und M.Havel, J. Am. Chem. Soc. 95,6495(1973)
191. D.Hauser,H.P.Weber und H.P.Sigg, Helv. Chim. Acta 53, 1061(1970)
192. T.Fukuyama,S.I.Nakatsuka und Y.Kishi, Tetrahedron 37, 2045(1981)
193. H.J.Backer und A.F.Tamsma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 57,1138(1938)
194. a) J.J.Stezowski, Cryst. Struct. Comm. 4,21(1975)
b) vgl. auch Lit. 72
c) J.Armand,C.Bois,M.Philoche-Levisalles,M.J.Pouet und M.P.Simmonin, Can. J. Chem. 60,349(1982)
195. W.Kaim, J. Am. Chem. Soc. 105,707(1983)
196. J.W.Lown,M.H.Akhtar und R.S.McDaniel, J. Org. Chem. 39, 1998(1974)
197. W.Kantlehner,T.Maier und J.J.Kapassakalidis, Liebigs Ann. Chem. 1981,70
198. L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2. Ed., John Wiley, New York 1958
199. a) R.Gompper und K.-P.Bichlmayer, Tetrahedron Lett. 1980, 2879
b) J.A.Van Allan und G.A.Reynolds, J. Heterocycl. Chem. 17,1585(1980)

c) V.Nair und C.S.Cooper, Tetrahedron Lett. 1980,3155

200. H.Schubert,J.Bast und M.Regitz, Synthesis 1983,661 und dort zitierte Literatur

201. N.V.Nederlands Combinatie voor Chemische Industrie (Erf. A.M.Akkerman,G.C.v.Leeuwen und J.F.Michels), Franz.Pat. 1,404,514 (2. Jul. 1965); Chem. Abstr. 64,3572b(1966)

202. vgl. Lit. 78, S. 189

203. H.V.Hansen,J.A.Caputo und R.I.Meltzer, J. Org. Chem. 31, 3845(1966)

204. a) H.Foks und M.Janowiec, Acta Pol. Pharm. 39,79(1982); Chem. Abstr. 98,198158x(1983)
b) H.Foks und J.Sawlewicz, Acta Pol. Pharm. 25,137(1968); Chem. Abstr. 69,77229p(1968)

205. E.Grigat und R.Pütter, Chem. Ber. 97,3012(1964)

206. W.A.Davis und M.P.Cava, J. Org. Chem. 48,2774(1983)

207. Y.C.Tong und H.O.Kerlinger, J. Heterocycl. Chem. 20, 365(1983)

208. B.Pilarski,H.Foks,K.Osmialowski und R.Kaliszan, Monatsh. Chem. 115,179(1984)

209. a) E.Campaigne,R.D.Hamilton und N.W.Jacobsen, J. Org. Chem. 29,1708(1964)
b) E.Campaigne und R.D.Hamilton, J. Org. Chem. 29,2877 (1964)

210. R.Wizinger und D.Dürr, Helv. Chim. Acta 46,2167(1963)

211. H.A.Staab, Einführung in die theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 385, Verlag Chemie, Weinheim 1964

212. W.Kuhn, Angew. Chem. 71,93(1959)

213. a) W.Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1975
b) Organikum, 14. Aufl., S. 701, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975.

Lebenslauf

Walter Breitschaft

20.05.1954	Geboren in Nürnberg Vater: Anton Stöckl (KFZ-Meister) Mutter: Marlen Breitschaft (Diätassistentin)
Sept. 1960	Eintritt in die Holzgarten-Grundschule in Nürnberg
Sept. 1963	Wechsel an die Birkenau-Grundschule in Augsburg
Sept. 1964	Eintritt in das Peutinger-Gymnasium in Augsburg
Mai 1973	Reifeprüfung
Juli 1973- Sept. 1974	Grundwehrdienst in Mittenwald
Nov. 1974	Beginn des Studiums an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
28.02.1977	Diplomchemiker-Vorprüfung
04.05.1979	Mündlicher Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung
Juli 1979- März 1980	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
seit März 1980	Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper
01.07.1979- 30.04.1980	Tätigkeit als wissenschaftliche "Hilfskraft"
seit 01.05.1980	Tätigkeit als vollbeschäftigte wissenschaftliche "Hilfskraft"
28.08.1980	Heirat mit Brigitta Seiler (Erzieherin)